



TREBALL FI DE GRAU

**Grau en Enginyeria Química**

**VALORITZACIÓ D'ESCÒRIES D'INCINERACIÓ DE RESIDUS  
SÒLIDS URBANS: RECUPERACIÓ DE CU MITJANÇANT  
ELECTRODEPOSICIÓ**



**Memòria**

<b>Autor:</b>	Carlos de la Parra Rogero
<b>Director:</b>	César Valderrama Ángel
<b>Co-Director:</b>	Mònica Reig i Amat
<b>Convocatòria:</b>	Juny 2019



## Resum

Els processos d'incineració de residus sòlids urbans (RSU) suposen la generació de 0.2 tones de cendres per tona de RSU. Aquestes cendres contenen quantitats significatives d'espècies metàl·liques (com ara Pb, Hg o Cr entre altres) potencialment nocives que poden ser lixiviables al medi ambient sinó es gestionen adequadament. La necessitat de realitzar tractaments de les mateixes per reutilitzar-les en aplicacions com bases de carreteres, ciments o formigons requereix la reducció dels continguts d'aquests metalls.

En aquest treball s'estudia la possibilitat de recuperar el coure de les cendres de fons, principal subproducte del procés d'incineració, a partir de la combinació de dos processos: extracció sòlid-líquid seguit d'una etapa d'electrodeposició. Per aquest motiu, en primer lloc, s'ha dut a terme la dissolució selectiva dels elements metàl·lics, especialment els tòxics i perillosos usant àcid sulfúric com a dissolvent. A continuació, s'ha estudiat el procés d'extracció de coure mitjançant recuperació electroquímica per la seva valorització amb un ànode de titani recobert amb diòxid d'iridi ( $\text{Ti/IrO}_2$ ) i dos càtodes d'acer inoxidable 304. Així mateix, s'han investigat els efectes de quatre paràmetres de funcionament de la cel·la electrolítica: densitat de corrent, temps d'electrodeposició, concentració inicial de  $\text{Cu}^{2+}$  i pH de la solució inicial. Els resultats experimentals demostren que és possible extreure més del 98% del coure per mitjà d'aquest procediment i recuperar-ne gairebé el 90%.

Per acabar, s'ha efectuat un estudi final sobre l'efecte del ferro durant l'electrodeposició de Cu. Per a dur a terme aquests assaigs, s'ha eliminat el Fe del lixiviat per precipitació abans del procés d'electrodeposició. En el procés, s'ha investigat el NaOH,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Ca(OH)}_2$  com agents reactius per augmentar el pH fins el punt de precipitació de Fe. Un cop precipitat aquest metall, s'ha procedit a realitzar l'electrodeposició del coure, obtenint uns resultats d'extracció i recuperació superiors als obtinguts amb la solució amb Fe, el 99.7% i 92.4% respectivament.

## Resumen

Los procesos de incineración de residuos sólidos urbanos (RSU) suponen la generación de 0.2 toneladas de cenizas por tonelada de RSU. Estas cenizas contienen cantidades significativas de especies metálicas (Pb, Hg o Cr entre otros) potencialmente nocivas que pueden ser lixiviadas al medio ambiente sino se gestionan adecuadamente. La necesidad de realizar tratamientos de las mismas para reutilizarlas en aplicaciones como bases de carreteras, cementos u hormigones requiere la reducción de los contenidos de estos metales.

En este trabajo se estudia la posibilidad de recuperar el cobre de las cenizas de fondo, principal subproducto del proceso de incineración, a partir de la combinación de dos procesos: extracción sólido-líquido seguido de una etapa de electrodeposición. Por este motivo, en primer lugar, se ha llevado a cabo la disolución selectiva de los elementos metálicos, especialmente los tóxicos y peligrosos, usando ácido sulfúrico como disolvente. A continuación, se ha estudiado el proceso de extracción de cobre mediante recuperación electroquímica para su valorización usando un ánodo de titanio recubierto con dióxido de iridio ( $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ ) y dos cátodos de acero inoxidable 304. Así mismo, se han investigado los efectos de cuatro parámetros de funcionamiento de la celda electrolítica: densidad de corriente, tiempo de electrodeposición, concentración inicial de  $\text{Cu}^{2+}$  y pH de la solución inicial. Los resultados experimentales demuestran que es posible extraer más del 98% del cobre por medio de este procedimiento y recuperar casi el 90%.

Finalmente, se ha efectuado un estudio final sobre el efecto del hierro durante la electrodeposición de Cu. Para llevar a cabo estos ensayos, se ha eliminado el Fe del lixiviado por precipitación antes del proceso de electrodeposición. En el proceso, se ha investigado el NaOH,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como agentes reactivos para aumentar el pH hasta el punto de precipitación de Fe. Una vez precipitada este metal, se ha procedido a realizar la electrodeposición del cobre, obteniendo unos resultados de extracción y recuperación superiores a los obtenidos con la solución con Fe, un 99.7% y 92.4% respectivamente.

## Abstract

Municipal Solid Waste (MSW) incineration processes generate 0.2 tonnes of ash per tonne of MSW. These ashes contain significant quantities of potentially harmful metallic species (Pb, Hg or Cr among others) that can be leached into the environment if they are not managed properly. The need to carry out treatments to reuse them in applications such as road bases, cements or concretes requires the reduction of the contents of these metals.

On this project, it is studied the feasibility of the copper recovery from bottom ashes, the main by-product of the incineration process, as a combination of two processes: solid-liquid extraction and followed by an electrowinning stage. Firstly, the selective dissolution of metallic elements has been carried out, especially toxic and dangerous ones, using sulphuric acid as a solvent. Then, the process of copper extraction by means of electrochemical recovery was studied for its valorization with a titanium anode coated with iridium dioxide ( $\text{Ti/IrO}_2$ ) and two 304 stainless steel cathodes. Furthermore, the effects of four operating parameters of the electrolytic cell have been investigated: current density, electrodeposition time, initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  and pH of the initial solution. The experimental results shown that it is possible to extract more than 98% of the copper by means of this procedure and recover almost 90%.

Finally, a study has been carried out on the effect of iron during Cu electrowinning. To carry out these tests, Fe was removed from the precipitation leachate before the electrowinning process. In this process, NaOH,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Ca(OH)}_2$  have been investigated as reactive agents to increase pH to the point of Fe precipitation. Once this metal has been precipitated, the electrowinning of copper has been carried out, the extraction and recovery results have been improved compared to those obtained with the solution with Fe, 99.7% and 92.4% respectively.

## Agraïments

Aquesta investigació es va realitzar amb el suport del projecte Waste2Product (CTM2014-57302-R) i el projecte R2MIT (CTM2017-85346-R) finançats pel Ministeri d'Economia i Competitivitat (MINECO) i la Generalitat de Catalunya (2017-SGR-312), Espanya.

Vull expressar el meu agraïment als professors César Valderrama i Jose Luis Cortina per brindar-me l'oportunitat de realitzar aquest treball i poder ampliar els meus coneixements. En segon lloc, a Mònica Reig i Xanel Vecino per l'orientació i seguiment prestat durant tot el projecte. També voldria agrair al professor Nacho Sirés de la Universitat de Barcelona, pels seus consells durant una part molt important del treball.

En segon lloc, vull agrair als meus companys Marta Parietti, Alexandra Roa, Victor Vallès i M<sup>a</sup> Rosa Soler per recolzar-me i compartir bons moments al laboratori. I finalment, als meus pares, germans i família pel suport rebut durant tots aquests anys d'estudis.



## Glossari

AA	Absorció Atòmica
CRM	<i>Critical Raw Materials</i> (matèries primeres crítiques)
DSA	<i>Dimensionally Stabled Anode</i> (ànode dimensionalment estable)
ED	Electrodiàlisi.
EFTA	<i>European Free Trade Association</i> (Associació Europea del Lliure Comerç, AELC)
Eurostat	Oficina Europea d'Estadística
EW	<i>Electrowinning</i> (electrodeposició)
ICP – MS	Espectrofotòmetre de masses - ICP (plasma d'acoblament inductiu)
ICP – OES	Espectrofotòmetre d'emissió òptica - ICP (plasma d'acoblament inductiu)
NF	Nanofiltració
PVE	Planta de valorització energètica
REE	<i>Rare Earth Elements</i> (terres rares)
RSU	Residus Sòlids Urbans
UE	Unió Europea
UF	Ultrafiltració
WtE	<i>Waste to Energy</i> (de residu a energia)



# Índex

<b>RESUM</b>	
<b>RESUMEN</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>II</b>
<b>AGRAÏMENTS</b>	<b>III</b>
<b>GLOSSARI</b>	<b>V</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>3</b>
1.1. Objectius del treball.....	3
1.2. Abast del treball.....	3
<b>2. ESTAT DE L'ART</b>	<b>5</b>
2.1. La generació i gestió dels residus sòlids urbans (RSU).....	5
2.1.1. Incineració dels RSU.....	7
2.1.2. Cendres de fons: composició i possibles aplicacions .....	10
2.2. Tractament de les cendres de fons .....	13
2.2.1. Solidificació i estabilització.....	13
2.2.2. Extracció de metalls pesants.....	14
<b>3. MATERIALS I MÈTODES</b>	<b>20</b>
3.1. Reactius.....	20
3.2. Cendres de fons de la incineració de RSU .....	20
3.3. Pretractament d'extracció sòlid-líquid .....	20
3.4. Eliminació de ferro del lixiviat de les cendres de fons .....	21
3.5. Recuperació de coure mitjançant electrodeposició .....	23
3.6. Mètodes d'anàlisi.....	28
3.7. Paràmetres per determinar l'eficiència dels procés d'electrodeposició .....	30
<b>4. RESULTATS I DISCUSSIÓ</b>	<b>32</b>
4.1. Extracció Sòlid-Líquid.....	32
4.2. Estudi de diferents variables d'operació en l'electrodeposició de coure.....	33
4.2.1. Efecte de la densitat de corrent .....	33
4.2.2. Efecte del temps d'electrodeposició .....	36
4.2.3. Efecte de la concentració de $\text{Cu}^{2+}$ inicial i el pH.....	37
4.2.4. Estudi de l'electrodeposició de coure segons les millors condicions d'operació .....	40

4.3.	Estudi de l'afectació del ferro en l'electrodeposició del coure .....	42
4.3.1.	Precipitació de Fe en el lixiviat de cendres de fons .....	42
4.3.2.	Electrodeposició de coure en absència de Fe .....	44
4.3.3.	Efecte del Fe en l'electrodeposició de Cu .....	46
4.4.	Comparativa de resultats amb dades bibliogràfiques.....	50
<b>5.</b>	<b>ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL</b> .....	<b>53</b>
	<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>54</b>
	<b>ANÀLISI ECONÒMICA</b> .....	<b>55</b>
	Reactius i material.....	55
	Equips i anàlisi .....	56
	Personal.....	57
	Altres costos .....	57
	Cost total .....	58
	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>59</b>



## 1. Introducció

El sistema actual d'economia lineal, basat en els productes d'un sol ús, ha contribuït a l'augment de les emissions de CO<sub>2</sub> i a la sobreexplotació dels recursos naturals del planeta, generant un gran impacte ambiental, social i econòmic. Davant d'aquest repte, l'economia circular promou el reaprofitament dels residus, és a dir, la recuperació de materials i energia per donar una nova vida als components que conformen aquests corrent i utilitzar-los com a recursos [1]. En aquest sentit, la gestió dels residus sòlids urbans (RSU) s'ha convertit en un tema de gran importància a causa de la seva creixent generació i la seva complexa gestió.

Les escòries d'incineració de RSU estan formades per una gran varietat de components: pedra, maó, ceràmica, metalls, vidre i matèria orgànica no cremada (com fusta o plàstic), per això poden ser una font de recursos [2]. Aquest treball es centra en el valorització d'aquestes cendres d'incineració per a l'extracció de coure.

### 1.1. Objectius del treball

L'objectiu principal d'aquest treball és:

- Estudiar la viabilitat del procés d'extracció de coure mitjançant electrodeposició per a la valorització de les cendres de fons procedents de la incineradora de Sant Adrià de Besòs.

Per poder duu a terme l'objectiu principal, els objectius específics són:

- Estudiar l'efecte de diferents paràmetres experimentals en l'electrodeposició de coure:
  - Densitat de corrent
  - Temps d'electrodeposició
  - Concentració inicial de Cu<sup>2+</sup>
  - pH de la solució inicial
- Estudiar l'efecte de la precipitació de Fe del lixiviat abans de la electrodeposició mitjançant diferents reactius (NaOH, NH<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> i Ca(OH)<sub>2</sub>).
- Determinar les condicions experimentals en el procés (lixiviació i electrodeposició) per tal de obtenir el major percentatge d'extracció de coure, puresa del metall i de recuperació.

### 1.2. Abast del treball

En aquest estudi es pretén complir els objectius abans citats combinant tres processos: extracció sòlid-líquid, precipitació química i electrodeposició. Els paràmetres experimentals que s'han estudiat per

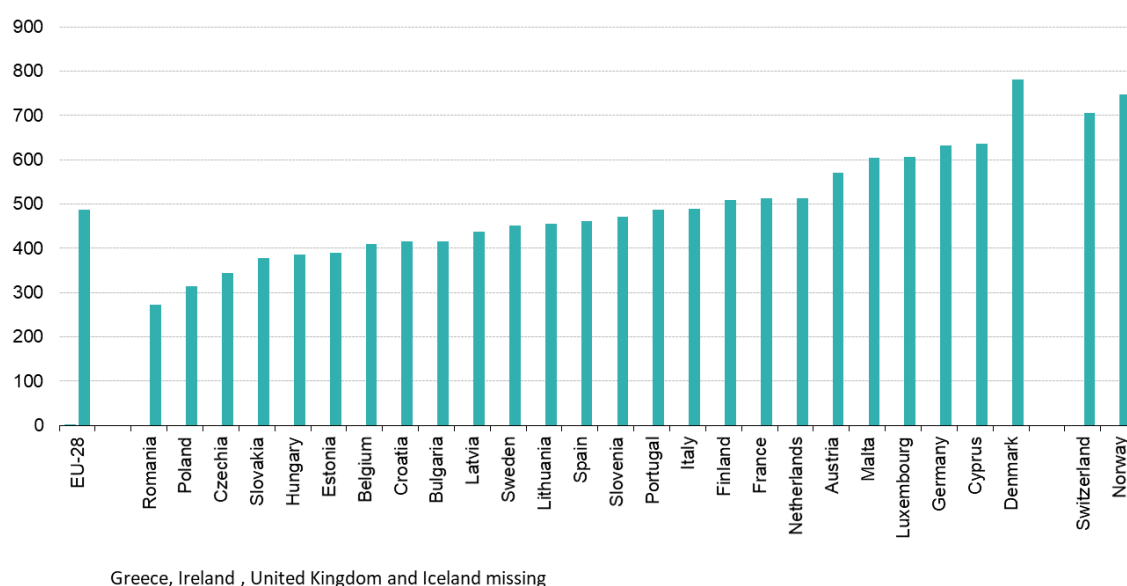
millorar el procés d'electrodeposició són: pH, densitat de corrent aplicada, concentració de Cu en el lixiviat i temps d'electrodeposició. Els assajos experimentals s'han realitzat amb el mateix muntatge experimental en tots els experiments duts a terme (tipus d'ànode i càtodes, mateixa distància entre elèctrodes i agitació magnètica). El projecte no estudia els efectes de la temperatura en l'electrodeposició del Cu.

## 2. Estat de l'Art

### 2.1. La generació i gestió dels residus sòlids urbans (RSU)

L'Oficina Europea d'Estadística (Eurostat) ha recollit i publicat dades sobre la gestió de RSU des de 1995. En la Figura 2.1 es mostra la generació de residus sòlids urbans per país, expressada en kilograms per càpita, al 2017. Com s'observa en el diagrama de barres, a Espanya es van generar 462 kg de RSU per càpita [3].

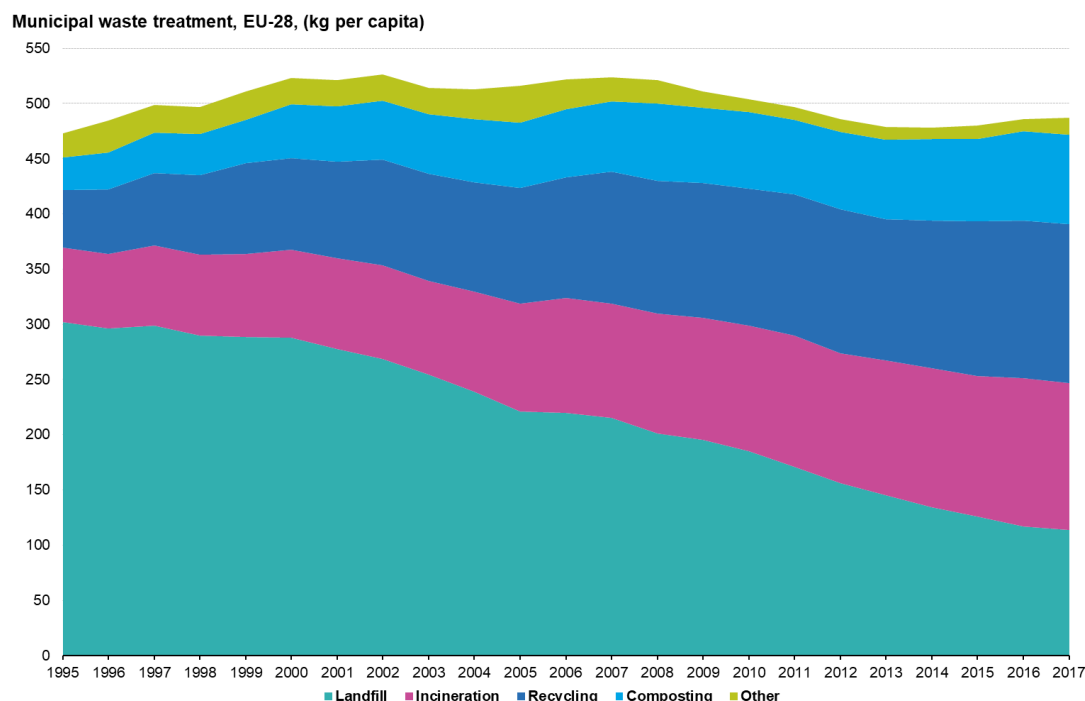
Municipal waste generated in 2017, kg per capita



**Figura 2.1.** Residus urbans generats per país el 2017 (kg per càpita), EU [3]

Com es veu en la Figura 2.1, la generació de residus urbans varia considerablement depenent del país de la Unió Europea (UE). Aquestes variacions són un reflex de les diferències en les tendències de consum i riquesa econòmica, però també depenen de com es gestionen els RSU. Almenys, en 19 dels 31 països (estats membres de la UE i Associació Europea de Lliure Comerç, AELC), la quantitat de residus urbans generats per càpita va augmentar entre 1995 i 2017 [3].

La Figura 2.2 mostra la quantitat de residus generats a nivell de la UE i la seva gestió o disposició per diferents mètodes (abocadors, incineració, reciclatge, compostatge i altres). Si bé l'any 1995 el mètode més utilitzat de disposició de residus era l'abocador, en els últims anys la UE s'està allunyant d'aquesta forma de gestió i ha donat pas a mètodes alternatius com la valorització energètica i el reciclatge. Durant el període 2005-2017, la reducció dels abocadors ha estat d'una mitjana de 5.4% anual [4].



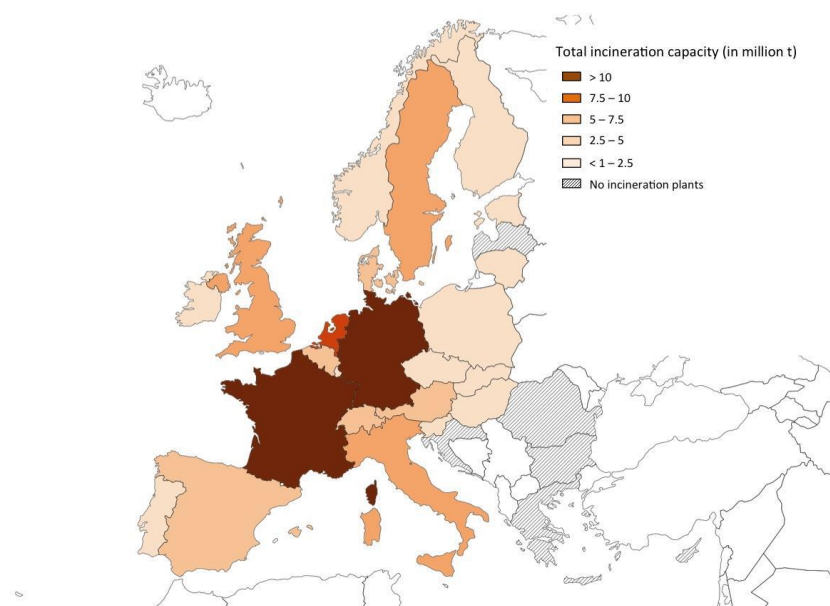
**Figura 2.2.** Residus sòlids urbans tractats per diferents mètodes (kg per càpita), EU, 1995 – 2017 [4]

El mètode convencional per a l'eliminació d'escòries és l'abocament. Convé ressaltar que l'abocament d'escòries no solament afecta al sòl, sinó que també malbarata recursos i pot tenir un impacte perjudicial en el medi ambient. Per tant, és desitjable recuperar els metalls de les escòries i reutilitzar-les [5].

La creixent popularitat de les incineradores, és el resultat de molts avantatges de la incineració, com la reducció de la massa i volum, i la valorització energètica [6].

Tots els RSU que són incinerats es tracten a les anomenades plantes de valorització energètica (de l'anglès *Waste-to-Energy plants*, WtE) en les que els residus es sotmeten a temperatures elevades durant un temps determinat i condicions controlades per a generar energia, ja sigui en forma de calor o electricitat. Anualment, la *Confederation of European Waste-to-Energy Plants (CEWEP)*, publica dades sobre les plantes WtE al continent. Segons aquest organisme, l'any 2016 hi havia 488 plantes operant a tot Europa [7].

França i Alemanya són els països de la UE amb major capacitat d'incineració de RSU tal i com es pot observar en la Figura 2.3. Aquests dos països comptaven l'any 2016 amb 126 i 96 plantes WtE, respectivament, molt per sobre dels altres països de la UE [8].



**Figura 2.3.** Capacitat d'incineració de RSU en la UE, Noruega i Suïssa, per país, 2014 [8]

En definitiva, el procés d'incineració, que redueix el volum dels residus sòlids entre un 70% i un 90%, s'ha convertit en un mètode eficient per afrontar l'increment dels RSU generats anualment. Un sistema integrat d'incineració destrueix molts components tòxics i proporciona una font d'energia alternativa [9].

### 2.1.1. Incineració dels RSU

Tal com s'ha dit, la incineració dels RSU es du a terme en les Plantes de Valorització Energètica (PVE) o *WtE plants*. Un exemple d'aquestes plantes és la incineradora de Sant Adrià de Besòs, on la PVE forma part de la Planta Integral de Valorització de Residus (PIVR).

La planta, operada per TERSA, gestiona i selecciona els residus generats a l'Àrea Metropolitana de Barcelona (AMB), principalment el contenidor gris. En la Figura 2.4 s'observa una vista aèria de la planta en qüestió.





**Figura 2.4.** Vista aèria de la PIVR de Sant Adrià de Besós [10]

A continuació, es detalla el procés que es du a terme a la PIVR des de la recollida dels residus. Prèviament a que els residus arribin a la PVE, es realitzen un seguit de tractaments per a separar la part reciclable i la matèria orgànica. El contenidor gris (de resta) conté les deixalles que no tenen un altre tipus de recollida (com per exemple la ceràmica trencada, els bolquers o les burilles). Tot i així, sovint en el contenidor s'hi llencen materials reciclables i matèria orgànica. Per això, es realitza un tractament mecànic i biològic que permet la separació per aprofitar aquests residus. Per una banda, els materials reciclables i per l'altre, la matèria orgànica. La part que queda d'aquest procés és el rebuig que no es pot aprofitar i serà el que es cremarà en la PVE [10].

El tractament mecànic de separació es fa per diversos mètodes: a mà, amb garbells que separen per mida, separadors balístics que ho fan segons pes i forma, electroimants que retiren el ferro, inductors de Foucault que repel·leixen l'alumini i finalment, separadors òptics que detecten el color i el tipus de plàstic. Després d'aquest procés, els materials reciclables que s'han pogut recuperar es premsen i es venen a empreses recicladores [10].

La matèria orgànica té un tractament diferent. Aquesta és barrejada amb aigua i s'introdueix als digestors anaerobis durant 20 dies a una temperatura d'entre 37-39°C. En aquest temps, es genera biogàs que s'usa com a combustible per a tres motogeneradors que en cremar-lo es pot generar electricitat. La matèria restant que queda d'aquest procés es porta a una planta de compostatge per fer bioestabilitzat, un material per fer bases de carreteres o altres obres civils [10].

El rebuig del tractament mecànic i biològic es crema a la zona de valorització energètica. El procés resumit en la Figura 2.5 mostra el tractament dut a terme a aquests residus, des de la seva arribada a la planta.

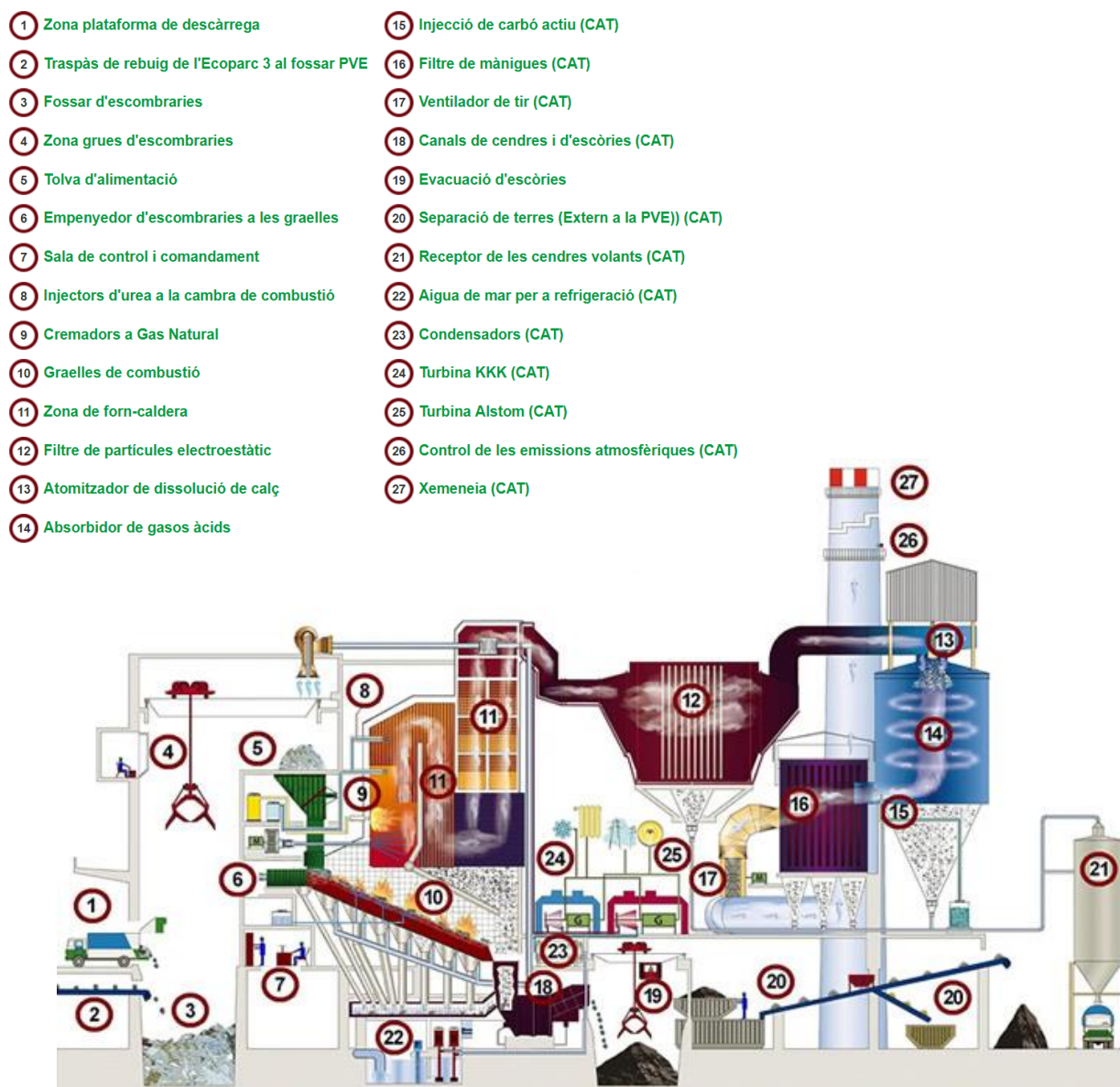


Figura 2.5. Esquema de la PVE de Sant Adrià de Besòs [10]

El rebuig es descarrega al fossar d'escombraries i les grues transporten els residus fins l'entrada del forn. Mitjançant la seva incineració, a 850°C durant 20 min, es redueix el volum dels residus i la caldera situada sobre el forn aprofita el calor dels gasos calents que es desprenen per escalfar aigua fins als 400°C [10].

Una turbina s'alimenta d'aquest vapor d'aigua per a generar electricitat. Després d'aquest procés, el vapor encara segueix calent i s'usa per el sistema de climatització aprofitant el calor residual de la turbina, que porta calor i fred al barri 22@ de Barcelona [10].

Les cendres volants i les cendres de fons són el residu sòlid que s'obté de la combustió del RSU. Les cendres volants que es desprenen amb els gasos del forn, són tractades per un electrofiltre que extreu les partícules més grans per magnetisme. S'afegeix calç que reacciona amb els gasos àcids i s'injecta carbó actiu que adsorbeix dioxines i metalls. Per acabar, el filtre de mànegues reté les partícules més fines, la calç i el carbó actiu. Les cendres volants són dutes al receptor de residus especials per a que siguin posteriorment inertitzades [10].

En canvi, a les cendres de fons, es poden separar les escòries metàl·liques i la resta es poden usar com a bases de carreteres i altres obres civils [10]. En la Figura 2.6 s'observa la varietat de mida de partícula i de components de les cendres de fons a la sortida de la unitat de forn-caldera.



**Figura 2.6.** Evacuació de les escòries d'incineració

### **2.1.2. Cendres de fons: composició i possibles aplicacions**

Les cendres de fons tenen un important potencial per a la recuperació de recursos [11]. El sector de la construcció és un dels sectors que presenta el major consum de matèries primeres. És per aquest motiu que, en les últimes dècades, diversos estudis s'han centrat en la utilització de residus procedents d'altres activitats industrials (tractament tèrmic de residus, escòries d'acer o residus de mines) com a substituïts de les matèries primeres en aplicacions d'enginyeria civil [12–14]. Les cendres de fons obtingudes després del tractament dels RSU mitjançant incineració representen al voltant del 20-30%

de la massa total d'entrada y permet la seva reutilització com a material per a la producció de ciment, carreteres o formigó [15,16].

Tanmateix, aquests materials de rebuig contenen substàncies potencialment nocives i la principal preocupació pel seu ús són els possibles impactes ambientals a llarg termini que poden ser causats per l'alliberació de contaminants en contacte amb l'aigua (procés de lixiviació) [17].

Recentment, han augmentat els esforços per recuperar metalls valuosos i terres rares dels residus d'incineració degut a la limitació de recursos naturals i la seva distribució irregular arreu del planeta. A més a més, el preu dels elements fluctua en funció de la política de gestió del país i els mercats. Amb el desenvolupament dels sectors energètic i tecnològic, s'espera que la demanda d'aquests metalls i terres rares augmenti. Així mateix, la recuperació de recursos dels productes al final de la seva vida útil, és a dir, la mineria urbana, s'ha convertit en una acció d'especial interès especialment a la EU [18].

Dinelli et al. [19] van determinar la composició elemental de les cendres de fons a partir de mostres, procedents d'una planta d'incineració a Itàlia, amb tècniques analítiques tals com XRF (de l'anglès *X-ray fluorescence*) i ICP-MS (espectrofotòmetre de masses amb plasma d'acoblament inductiu). Després de retirar alguns objectes metàl·lics de les cendres per separació magnètica, es van obtenir les solucions per analitzar amb ICP utilitzant mètodes de digestió forta per assegurar la dissolució dels components. Segons el seu estudi, el  $\text{SiO}_2$  i  $\text{CaO}$  són els òxids principals en les cendres de fons. El ferro també és un dels components majoritaris en la composició de les cendres, aquest es troba com a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , juntament amb l'alumini que es troba com a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A la Taula 2.1 es poden observar els components principals de les cendres de fons segons aquest estudi.

**Taula 2.1.** Compostos majoritaris en les cendres de fons [19]

	<b>Concentració de les cendres de fons (g/kg)</b>
$\text{SiO}_2$	32.5
$\text{TiO}_2$	1.24
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8.89
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	9.84
$\text{CaO}$	23.4
$\text{MnO}$	0.19
$\text{MgO}$	2.53
$\text{K}_2\text{O}$	1.49
$\text{Na}_2\text{O}$	3.11
$\text{P}_2\text{O}_5$	2.18

En la anàlisi amb XRF es van trobar altes concentracions de metalls pesants: Zn, Cu, Ba, Cr, Pb, Sn i V (ordenats en ordre decreixent d'abundància). En el cas del Zn i el Cu es va determinar un contingut

d'aquests metalls superior a 2 g/kg de cendres. Per altra banda, també es van trobar elements de gran importància econòmica, com són els anomenats *Critical Raw Materials (CRM)* [20], on les terres rares formen part d'aquest grup d'elements i el seu contingut en les cendres era de 0.1 g de REE per kg de cendra.

Morf et al. [18] van fer un estudi similar amb cendres de fons obtingudes d'una planta incineradora de Suïssa. Es van analitzar més de 30 elements, en els que es van trobar metalls preciosos (Au i Ag) i terres rares (La, Ce, etc.) entre d'altres. En la Taula 2.2 es poden observar les concentracions dels elements en les cendres segons ambdós estudis.

**Taula 2.2.** Contingut en metalls crítics, terres rares, altres metalls i semimetalls de les cendres de fons [18,19]

		Concentració (mg/kg)	
Referencia		Morf et al. [18]	Dinelli et al. [19]
<b><i>Rare earth elements (REE)</i></b>			
Gadolinium	Gd	0.75 ± 0.17	2.43
Neodymium	Nd	7.26 ± 3.0	12.1
Praseodymium	Pr	1.9 ± 0.85	3.35
Yttrium	Y	7.85 ± 3.5	14.3
<b><i>Altres metalls crítics</i></b>			
Beryllium	Be	0.28 ± 0.031	0.56
Cobalt	Co	11 ± 0.8	35.4
Niobium	Nb	2.5 ± 0.10	14.8
Tantalum	Ta	1.2 ± 0.54	1.12
Wolfram	W	56 ± 48	20.8
<b><i>Altres metalls</i></b>			
Silver	Ag	5.30 ± 0.72	5.51
Gold	Au	0.40 ± 0.20	0.44
Barium	Ba	749 ± 60	1404
Copper	Cu	2230 ± 220	3490
Cadmium	Cd	8.9 ± 0.56	5.62
Chromium	Cr	180 ± 14	367
Hafnium	Hf	2.6 ± 0.94	2.70
Iron	Fe	32000 ± 1500	-
Lead	Pb	540 ± 50	1517
Lithium	Li	9.0 ± 0.6	26.6
Molybdenum	Mo	8.6 ± 0.9	16.5
Nickel	Ni	120 ± 11	224
Rubidium	Rb	8.31 ± 0.44	-
Scandium	Sc	0.96 ± 0.081	10.2
Strontium	Sr	130 ± 9.0	440
Vanadium	V	11 ± 0.8	196
Zinc	Zn	1600 ± 300	3562

Zirconium	Zr	116 ± 42	108
<b>Semi metalls</b>			
Aluminium	Al	17000 ± 960	-
Bismuth	Bi	2.8 ± 0.16	2.28
Gallium	Ga	2.2 ± 0.14	14.5
Germanium	Ge	0.21 ± 0.014	-
Indium	In	0.29 ± 0.022	-
Tellurium	Te	0.085 ± 0.011	-
Thallium	Tl	0.079 ± 0.020	-
Tin	Sn	74.0 ± 7.0	201

En definitiva, convé recuperar els metalls i terres rares de les cendres de fons abans de donar-li un altre ús, ja sigui per evitar la contaminació ambiental o per reaprofitar els recursos.

La principal preocupació alhora d'utilitzar les cendres de fons com a material de construcció és la seva morfologia de partícula, ja que és desavantatjosa degut a la seva alta porositat, fet que condueix a una alta absorció d'aigua i per tant, a l'alliberació dels contaminants [21].

## 2.2. Tractament de les cendres de fons

Per evitar la lixiviació de les cendres i contaminació de sòls i aigües es poden aplicar mètodes d'estabilització i solidificació de les cendres o l'eliminació/recuperació dels metalls.

### 2.2.1. Solidificació i estabilització

La contaminació del medi ambient durant l'abocament de les cendres de fons pot ser limitada mitjançant mètodes de solidificació/estabilització. Aquests processos es basen en la barreja dels residus amb determinats reactius amb l'objectiu d'obtenir una massa sòlida amb baix nivell de lixiviació [6]. Per a la immobilització de metalls pesants, l'aglutinant més habitual és el ciment.

Chen et al. [22] van solidificar i estabilitzar les cendres de fons de RSU incinerats mitjançant aglutinants com ciment Portland, calç, guix i una combinació d'aquests aglutinants. Els productes estabilitzats tenien una major resistència. Rozumová et al. [23] van realitzar un estudi similar, estabilitzant les cendres aplicant tres quantitats diferents de ciment (10%, 20% i 30%) i quatre períodes de solidificació (1, 4, 7 i 28 dies). En els resultats obtinguts, la majoria de les cendres de fons van ser immobilitzades en l'additiu amb un 30% d'addició de ciment i 28 dies de solidificació.

Tanmateix, aquest procés no destrueix les substàncies contaminants ni tampoc permet la recuperació dels metalls ni elements d'alt interès econòmic.

### 2.2.2. Extracció de metalls pesants

Els mètodes de separació es poden diferenciar segons el grau de puresa que s'obté del metall a extreure, d'acord amb l'ús al qual es vol destinar. Per aconseguir els diferents graus de puresa es poden aplicar diferents mètodes, quan major és la puresa desitjada més acurada ha de ser la tècnica de separació i alhora, el producte serà més car [24].

Una de les tècniques més utilitzades, abans d'aplicar processos més precisos, com la filtració per membranes o la recuperació electroquímica entre d'altres, és la separació magnètica. Habitualment és un pas previ en la separació per altres mètodes ja que permet separar els elements més abundants i de menys valor [24]. L'extracció sòlid-líquid (S-L) i líquid-líquid (L-L) sovint es combinen en la recuperació de metalls.

Per altra banda, dins dels processos més selectius, podem trobar processos físics, com la filtració per membrana (nanofiltració (NF), osmosi inversa (RO), electrodialisi (ED)...) i processos químics, com la precipitació (per l'addició d'agents alcalins:  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ...) o l'electrodeposició (EW) [25].

#### 2.2.2.1. Separació magnètica

Shen i Frossberg [5] van estudiar tècniques de recuperació de metalls de diferents escòries, inclosa les cendres de fons d'incineració. Entre les tècniques discutides, es troben la separació magnètica o separació per corrents de Foucault per a generar una fracció ferrosa i una de no-ferrosa (Al, Cu, Zn entre d'altres elements). En aquest mètode de separació, les cendres són transportades en una banda que rodeja dos tambors inductors. Quan l'element no-ferrós de les cendres creua el camp magnètic induït en el tambor, aquest pateix un efecte de repulsió, de manera que salta a una certa distància i és separat de la resta.

#### 2.2.2.2. Extracció Sòlid-Líquid (S-L)

Un altre mètode per extreure els metalls de les cendres és la extracció sòlid-líquid o lixiviació. Aquest procés consisteix en l'eliminació d'una fracció soluble, en forma de solució, a partir de una fase sòlida permeable i insoluble a la que està associada. És a dir, implica la dissolució selectiva dels elements d'interès del sòlid [26]. En definitiva, la lixiviació de cendres de fons procedents de la incineració de RSU es basa en la extracció d'alguns elements reduint la concentració d'aquestes espècies químiques en les cendres [2].

En el cas del coure, el més habitual és l'ús d'àcid sulfúric com a medi de lixiviació. La dissolució resultant, coneguda com a lixiviat, conté altres espècies químiques (com Fe o Al) que poden ser eliminades per altres mètodes [27].

Degut a la complexitat del procés de lixiviació, una sola prova no pot proporcionar una descripció adequada dels mecanismes que regeixen l'alliberament de contaminants [17]. Per exemple, en l'article de Zhang et al. [28] s'estudia el comportament de lixiviació de Zn, Cu, As i Fe de pols de fundació de coure segons diferents paràmetres com: el temps de lixiviació, la temperatura o la concentració d'àcid sulfúric. Es van dur a terme dues etapes de lixiviació. La primera, amb un temps de lixiviació de 1h a 90°C i pH 5.0; i la segona, amb una concentració d'àcid sulfúric de 190 g/L, durant 2 hores i 90°C i addicionant oxidant. Els resultats van indicar que el 96% del coure i el 98% del zinc es van lixiviar, mentre que el 99% del plom, metall tòxic, es va mantenir en el residu.

Els paràmetres claus en la lixiviació de cendres de RSU són: el temps de lixiviació, la relació líquid-sòlid, el pH del lixiviat i el contingut de metalls pesants. A més, la mida de les partícules de les cendres, la porositat i la morfologia de la superfície influeixen en els processos de transport, que són part important en el procés de lixiviació [29].

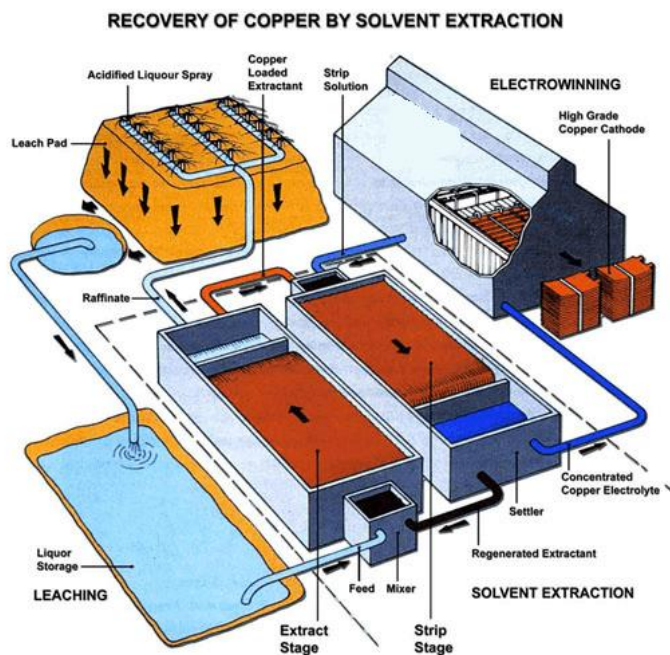
H. Zhang et al. [30] van realitzar l'estudi de les propietats de alliberament de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn de les cendres d'incineració de RSU. El resultat van demostrar que el factor clau en la lixiviació és el pH. Quan el pH era major a 8, la toxicitat del lixiviat de les cendres de fons era relativament baixa. A mesura que el pH disminuïa, la extracció dels metalls pesants augmentava significativament. En quan a la relació S/L, la concentració de metalls pesants en el lixiviat es reduïa al augmentar el valor d'aquesta relació.

El segon factor més important, seguit del pH, és el tipus de dissolvent a utilitzar. L'ús d'àcid clorhídric (HCl) també és viable per a recuperar Cr, Cu, Pb i Zn de cendres volants. El poder de lixiviació de l'àcid s'incrementa amb l'augment de la concentració i la disminució del pH. Karlfeldt Fedje et al. [31] van estudiar l'ús de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  com a dissolvent per a la lixiviació selectiva de Cu i Zn, aquesta és una interessant alternativa als àcids actualment utilitzats (com el nítric o el sulfúric) ja que es va aconseguir una lixiviació total del Cu i del 29% del Zn per mitjà d'aquest dissolvent.

### 2.2.2.3. Extracció Líquid-Líquid (L-L)

L'extracció L-L és un procés de separació de components entre dos fases líquides immiscibles. Per exemple, la extracció L-L es pot usar per eliminar les impureses de les aigües residuals amb un dissolvent orgànic [26]. A la indústria del coure, se sol combinar aquest procés amb l'electrodeposició per a obtenir el coure sòlid. L'extracció L-L serveix per a purificar el coure, eliminant altres metalls dissolts en la lixiviació. D'aquesta manera, es forma una corrent concentrada de coure i facilita el posterior procés d'electrodeposició. Un exemple de planta industrial n'és la Figura 2.7.





**Figura 2.7.** Planta de producció de coure per extracció L-L i electrodeposició [32]

L'extractant permet la transferència dels ions  $\text{Cu}^{2+}$  de la fase aquosa a la fase orgànica. Els extractants estan basats en oximes que es complexen selectivament amb els ions  $\text{Cu}^{2+}$  [27].

La lixiviació i extracció L-L es poden utilitzar per a recuperar coure de les cendres de RSU. En l'article de J. Tang et al. [33] es va realitzar la separació de Zn i Cu amb els extractants líquids Cyanex 923 i LIX860N-I. Es va aconseguir una reparació de més del 90% i 99% de coure i zinc, respectivament en un sistema sedimentador que constava de diverses etapes per a l'extracció dels metalls.

#### 2.2.2.4. Precipitació química

És la tècnica més utilitzada per a l'eliminació de metalls pesants en els processos industrials però no permet la recuperació dels metalls. En el tractament d'aigües àcides de mines es sol utilitzar la precipitació amb calç ( $\text{CaO}$ ), en el que els metalls (M) s'eliminen junts com a oxihidròxids ( $\text{MO}(\text{OH})$ ) o coprecipitats [34].

Per exemple, segons l'article de Guo et al. [35], és possible l'eliminació d'arsènic de les aigües residuals àcides per precipitació. Els resultats experimentals demostren que es va poder disminuir la concentració d'arsènic i metalls pesants (Cu, Cd i Pb) mitjançant la precipitació de sulfurs metàl·lics amb  $\text{CaO}$  i salt fèrrica ( $\text{FeSO}_4$ ). Mandel et al. [36] també mencionen l'addició de sals de Fe o Al per a la eliminació de ions metàl·lics pesants.

#### 2.2.2.5. Filtració per membranes

Les tecnologies de membranes presenten altes eficiències en l'eliminació de metalls d'aigües residuals i industrials. Les membranes es poden classificar segons el seu pes molecular de tall (MWCO), la càrrega de la superfície o el material de la membrana, entre d'altres. Algunes de les tècniques que s'apliquen en l'eliminació de metalls pesants en aigües industrials o residuals són: electrodialísis, nanofiltració o ultrafiltració [34].

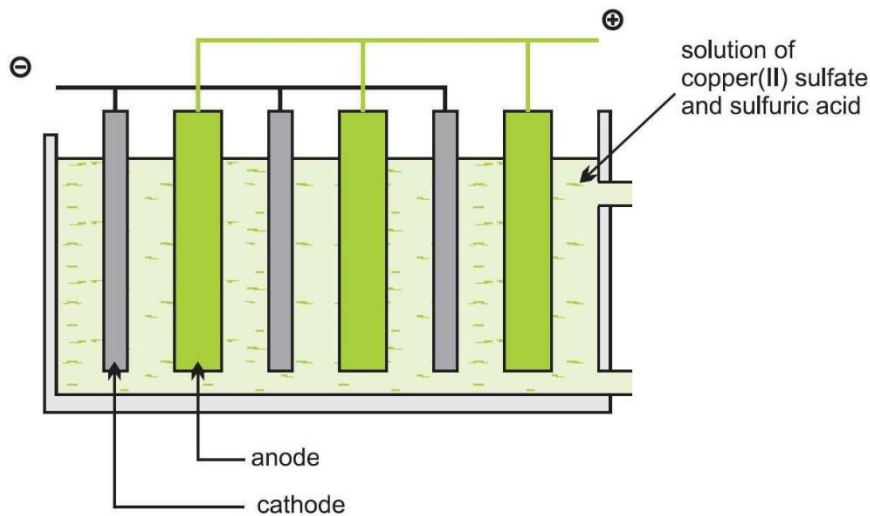
L'electrodialísi (ED) permet eliminar components iònics de solucions aquoses. Aquest mètode utilitza membranes permeables selectives en un camp elèctric constant [34]. Mahmoud i Hoadley [37] van investigar els efectes de diferents paràmetres de procés (densitat de corrent i naturalesa de la resina d'intercanvi iònic) per l' de  $\text{Cu}^{2+}$  de solucions acidificades de sulfat de coure mitjançant aquesta tècnica. Cifuentes et al. [38] va estudiar l'eficàcia de la electrodialísis per a la separació de Cu i Fe i la recuperació d'aigua, aconseguint una separació de coure del 96.6%.

La nanofiltració (NF) utilitza membranes amb porus molt petits ( $< 1 \text{ nm}$ ) i pressions de funcionament d'entre 10-50 bar [34]. López et al. [39] van realitzar un procés de tractament d'aigües àcides de mines per a la recuperació d'àcid sulfúric, separant-los de metalls valuosos com el Zn i el Cu o les terres rares amb NF. Els resultats avalen el procés de NF per la recuperació d'àcid sulfúric amb un percentatge de rebuig de metalls superior al 98%.

Landaburu-Aguirre et al. [40] van purificar aigües riques en fòsfor mitjançant ultrafiltració (UF). Aquesta tècnica utilitza una membrana finament porosa per separar l'aigua i els microsoluts de macromolècules i col·loides. El diàmetre mitjà dels porus de la membrana es troba entre els  $0.001 - 0.1 \mu\text{m}$  [41]. Els experiments es van dur a terme amb la finalitat d'avaluar l'eliminació de metalls pesants (Cu i Cd) en el que es va aconseguir una eliminació del 98% d'ambdós metalls.

#### 2.2.2.6. Recuperació electroquímica

L'electrodeposició (EW) és el procés que consisteix en la deposició de metall present en una solució aplicant potencial elèctric [42]. El procés d'electrodeposició de coure implica submergir els càtodes metàl·lics i ànodes (inerts i conductors) en un electròlit que contingui Cu, habitualment en la indústria l'electròlit està format per  $\text{CuSO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A continuació, s'aplica un corrent elèctric continu procedent d'una font externa que fa que el corrent flueixi a través del electròlit entre els càtodes i ànodes. I finalment, té lloc la deposició del coure pur del electròlit en els càtodes a partir de la corrent elèctrica subministrada, reduint els ions  $\text{Cu}^{2+}$  a Cu [27]. La Figura 2.8 mostra el muntatge d'una cel·la d'electrodeposició:

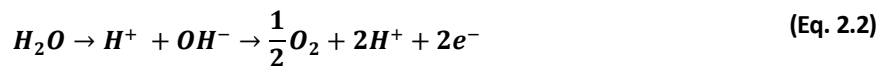


**Figura 2.8.** Esquema d'una cel·la d'electrodeposició de Cu (adaptat de [43])

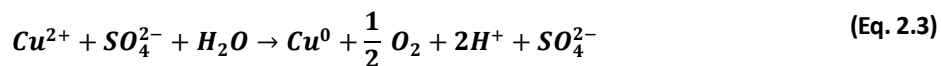
En el càtode, es produeix la següent reacció de reducció:



En el ànode, on hi té lloc l'oxidació, l'aigua es descompon per formar oxigen gas i alliberar protons:



La reacció global és la suma de les reaccions (2.1) i (2.2) en presència de sulfats:

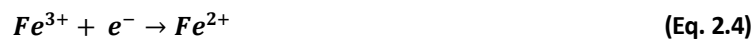


D'aquesta manera, es generen tres productes durant aquest procés: el coure pur en el càtode, oxigen gas a l'ànode i la recuperació d'àcid sulfúric en el electròlit [27].

Industrialment, els càtodes utilitzats solen ser d'acer inoxidable i el procés d'electrodeposició sol tenir una durada d'entre 6 i 7 dies, passat aquest temps, el coure es extret dels càtodes i rentat [27].

La intensitat aplicada es pot definir en densitat de corrent ( $\text{A/m}^2$ ), les plantes modernes d'electrodeposició de coure apliquen densitat de corrent d'entre 200 i 450  $\text{A/m}^2$  [27].

La reacció de reducció del  $\text{Fe}^{3+}$  (2.4) competeix amb la reacció de reducció del coure (2.1).



Això implica la disminució de l'eficiència de corrent quan en el electròlit hi ha presència de ferro, degut a que la reacció 2.4 té un potencial de reducció major que el del coure.

Peng et al. [44] apunta a la generació de bombolles de  $H_2$  (g) com causa de la reducció de l'eficiència i increment del consum energètic. L'hidrogen gas es forma per la falta de ions  $Cu^{2+}$  a prop de l'elèctrode, per tant, en dissolucions amb poca concentració de coure s'afavoreix aquest procés. En el seu article, s'investiga i s'optimitzen els efectes de tres paràmetres experimentals: tensió aplicada, concentració inicial de  $Cu^{2+}$  i flux d'aigua residual per a la recuperació de coure en  $H_2SO_4$ . El pH es va ajustar amb àcid sulfúric per a simular les condicions reals d'aigua residual. El percentatge de recuperació de coure es va mantenir constant independentment de la concentració inicial de  $Cu^{2+}$  (en el rang de 90.13% a 93.15%). Tanmateix, el consum energètic decreixia amb l'increment de la concentració de coure. L'article conclou que la concentració inicial de coure ha de ser superior a 350 mg/L de  $Cu^{2+}$  per evitar aquesta generació de bombolles. En aquest cas, les condicions òptimes d'operació d'electròlisis en l'article de Peng et al. van ser 2.5 V/cm de tensió i 4 L/h d'aigua residual per a concentracions de coure superiors a 400 mg/L de Cu. El consum del procés va ser de 3 kWh/kg i es va recuperar el 99.5% del coure de la dissolució.

Panda i Das [45] van investigar l'electrodeposició de coure en àcid sulfurós utilitzant un ànode de grafit. Es van variar paràmetres com la densitat de corrent, el voltatge de la cel·la, la concentració de coure i d'àcid i la temperatura. També va utilitzar ànodes de diferents materials com  $Ti/IrO_2$ ,  $Pb/Ag$  i  $Pb/Sb$ . El càtode usat va ser d'acer inoxidable de 8 cm de longitud, 5 cm d'amplada i 2 mm de gruix. Segons els autors, l'increment de la concentració de coure, d'àcid, de  $SO_2$  i de temperatura disminueixen el consum energètic. Les millors condicions d'operació, amb les que s'obtenia una màxima eficiència i un mínim consum elèctric, van ser amb una concentració de 30 g/L d'àcid sulfúric, 20 g/L de coure, 50°C de temperatura i una densitat de corrent de 150 A/m<sup>2</sup> usant l'ànode de grafit.

### 3. Materials i mètodes

#### 3.1. Reactius

Per a la realització dels assajos experimentals s'han utilitzat els següents reactius: àcid sulfúric (95-97%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i àcid nítric (65%,  $\text{HNO}_3$ ) subministrats per J.T.BAKER; peròxid d'hidrogen (35%,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), carbonat de calci (98,5-100,5%,  $\text{CaCO}_3$ ), amoníac (30%,  $\text{NH}_3$ ), hidròxid de sodi (98%,  $\text{NaOH}$ ) i sulfat de coure anhidre (99-101%,  $\text{CuSO}_4$ ) subministrats per AppliChem Panreac; i hidròxid de calci (grau analític,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) subministrat per Labbox.

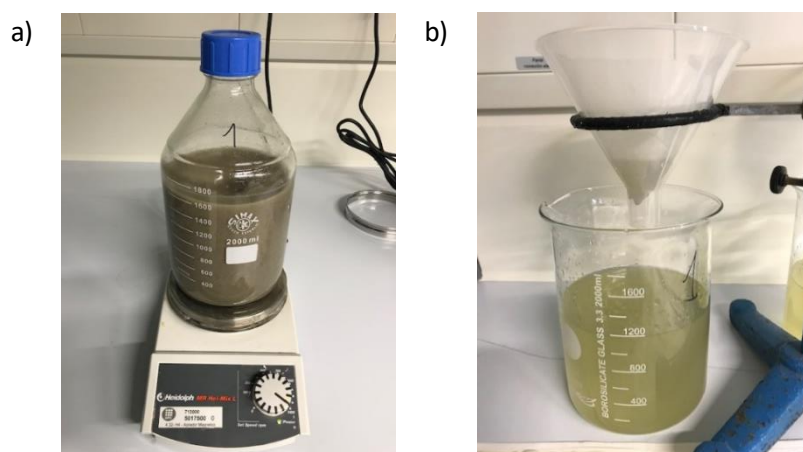
#### 3.2. Cendres de fons de la incineració de RSU

Les cendres de fons utilitzades en aquest treball procedeixen de la PVE de Sant Adrià de Besòs. Degut a la varietat de mida de partícula i a la presència d'elements com vidres o ceràmica de les escòries, aquestes van ser homogeneïtzades. Es van eliminar les partícules més grans, com les ferroses o els vidres, així com també la humitat de les mostres. Per a tractar amb cendres de grandària similar, es van moldre i tamisar per obtenir una mida de partícula d'entre 0.1 mm i 0.355 mm.

#### 3.3. Pretractament d'extracció sòlid-líquid

El procés d'extracció sòlid-líquid o lixiviació permet l'eliminació dels elements contaminants o de valor afegit presents a les cendres de fons per mitjà d'un dissolvent. Aquest procés es van realitzar usant àcid sulfúric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a una concentració 1 mol/L.

En primer lloc, les cendres es van posar en contacte amb l'àcid amb una relació sòlid/líquid de 0.05 w/v, és a dir, 50 g de cendres en 1 litre de dissolvent. La lixiviació es va dur a terme mitjançant agitació magnètica durant 24 hores a una velocitat de 900 rpm i a temperatura ambient (Figura 3.1a).



**Figura 3.1.** a) Procés de lixiviació de les cendres en àcid sulfúric i b) filtració del lixiviat.

Com s'observa en la Figura 3.1b, el següent pas consistia en la filtració per gravetat del lixiviat resultant amb paper de filtre. Aquest pas es va realitzar dos cops degut a la terbolesa de la dissolució.

### 3.4. Eliminació de ferro del lixiviat de les cendres de fons

L'eliminació del ferro per precipitació consisteix en dur el ferro present en el lixiviat al punt de mínim solubilitat, canviant les condicions de pH de la dissolució. D'aquesta manera, es forma un precipitat en forma d'òxids de ferro que pot incloure altres impureses. Aquest punt es troba a un pH al voltant de 3.7 - 3.8.

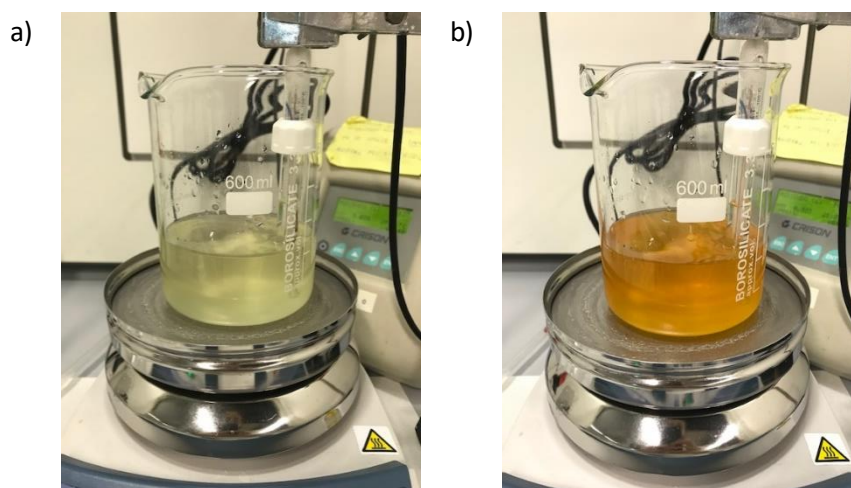
Donat que es parteix d'una dissolució molt àcida, es va augmentar el pH fins aquests valors per mitjà de quatre agents diferents: NaOH (amb concentracions 2 mol/L i 8 mol/L),  $\text{NH}_3$  (8 mol/L),  $\text{CaCO}_3$  (15 g) i  $\text{Ca(OH)}_2$  (5.6 g). Els assajos es van realitzar amb una mostra de 200 mL de lixiviat.

El ferro present en el lixiviat es troba com  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Per aquest motiu, prèviament a l'addició del reactius per augmentar el valor de pH, es va afegir uns mil·lilitres de peròxid d'hidrogen (en excés) per a l'oxidació de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  i facilitar la precipitació. En la Taula 3.1, es pot observar la quantitat de peròxid d'hidrogen afegida i tots els processos de precipitació duts a terme.

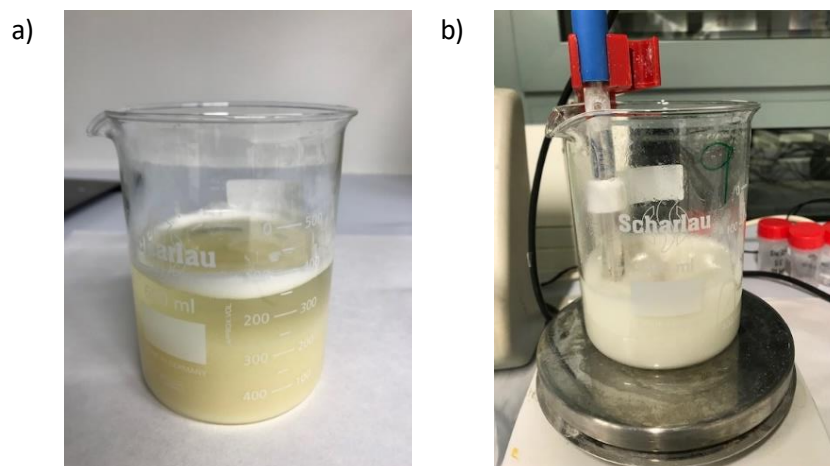
**Taula 3.1.** Mètodes de precipitació del ferro.

Agent de precipitació	Concentració	Volum d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 35% afegit (mL)
NaOH	2 mol/L	1
		5
	8 mol/L	1
		5
NH <sub>3</sub>	8 mol/L	1
		5
CaCO <sub>3</sub>	15 g en 200 mL	-
Ca(OH) <sub>2</sub>	5.6 g en 200 mL	-

Un cop afegit el peròxid d'hidrogen, el lixiviat inicial muta de color groc a taronja com s'observa en la Figura 3.2.

**Figura 3.2.** Lixiviat a) abans i b) després de l'addició de peròxid d'hidrogen.

Durant l'addició dels agents alcalins, es mesura el pH de la dissolució fins a obtenir el valor desitjat (al voltant de 3.7-3.8). En els processos amb NaOH i amb NH<sub>3</sub>, s'observa l'augment de la terbolesa en el lixiviat i un canvi de coloració, que torna a aclarir-se. Per altra banda, usant el CaCO<sub>3</sub> s'observa la formació d'escuma i la generació de gasos. En el cas del Ca(OH)<sub>2</sub> es genera una pasta densa. A mesura que el pH s'aproxima a 3, comença a precipitar el ferro. En la Figura 3.3 es mostra l'aspecte del precipitat per NaOH i CaCO<sub>3</sub>.



**Figura 3.3.** Precipitat de Fe usant a) NaOH i b)  $\text{CaCO}_3$ .

El precipitat amb NaOH i  $\text{NH}_3$  té un aspecte gelatinós, en canvi quan s'elimina el ferro amb  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Ca(OH)}_2$  es forma una pasta blanca. Finalment, es filtren les dissolucions amb paper de filtre per analitzar la concentració de la solució obtinguda mitjançant plasma d'acoblament inductiu (ICP).

### 3.5. Recuperació de coure mitjançant electrodeposició

La recuperació de coure s'ha realitzat mitjançant electrodeposició. Els assajos experimentals es van dur a terme en una cubeta amb 1 litre de lixiviat usant un ànode dimensionalment estable (DSA) de titani recobert de diòxid d'iridi ( $\text{Ti/IrO}_2$ ) de 10x10 cm en forma de malla i dos càtodes d'acer inoxidable 304 de dimensions 12x12 cm i 3 mm de gruix, col·locats a banda i banda de l'ànode (C-A-C). Es va usar una font d'alimentació Keysight N5746A de 40 V amb el que es va aplicar una corrent constant a la cel·la electrolítica. La Figura 3.4 mostra el muntatge experimental dut a terme durant les experiències.





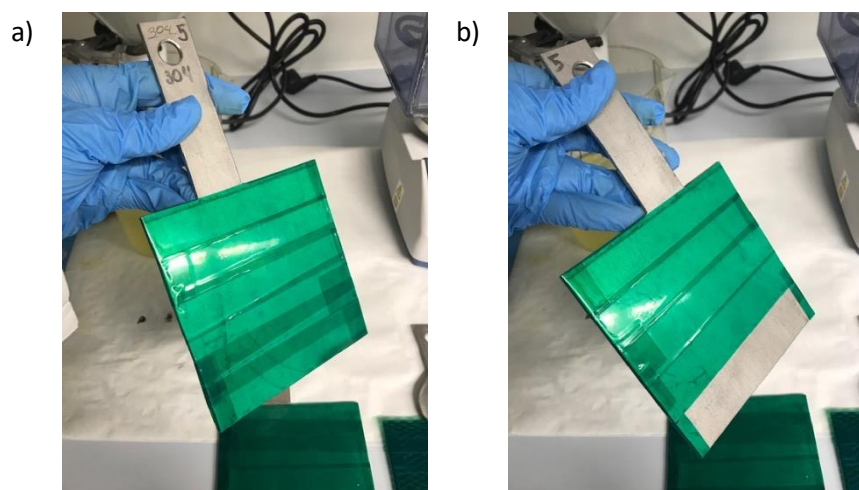
**Figura 3.4.** Muntatge experimental per a la recuperació de coure mitjançant electrodeposició.

El pol positiu de l'alimentació es va connectar a l'ànode i el pol negatiu als càtodes amb pinces de cocodril. La distància entre cada càtode i l'ànode és de 2 cm. En la Figura 3.5 es pot observar la disposició dels elèctrodes dins la cel·la. Cal destacar que els experiments es van dur a terme a temperatura ambient i amb agitació magnètica a 1200 rpm, és per això que els elèctrodes no estaven situats al centre de la cubeta, per allunyar-los del vòrtex.



**Figura 3.5.** Disposició dels elèctrodes en la cel·la (C-A-C).

La zona no submergida pel lixiviat dels càtodes i ànode va ser recoberta amb cinta verda de polièster i es va deixar una superfície activa de  $56 \text{ cm}^2$  en els càtodes (com s'observa a la Figura 3.6).

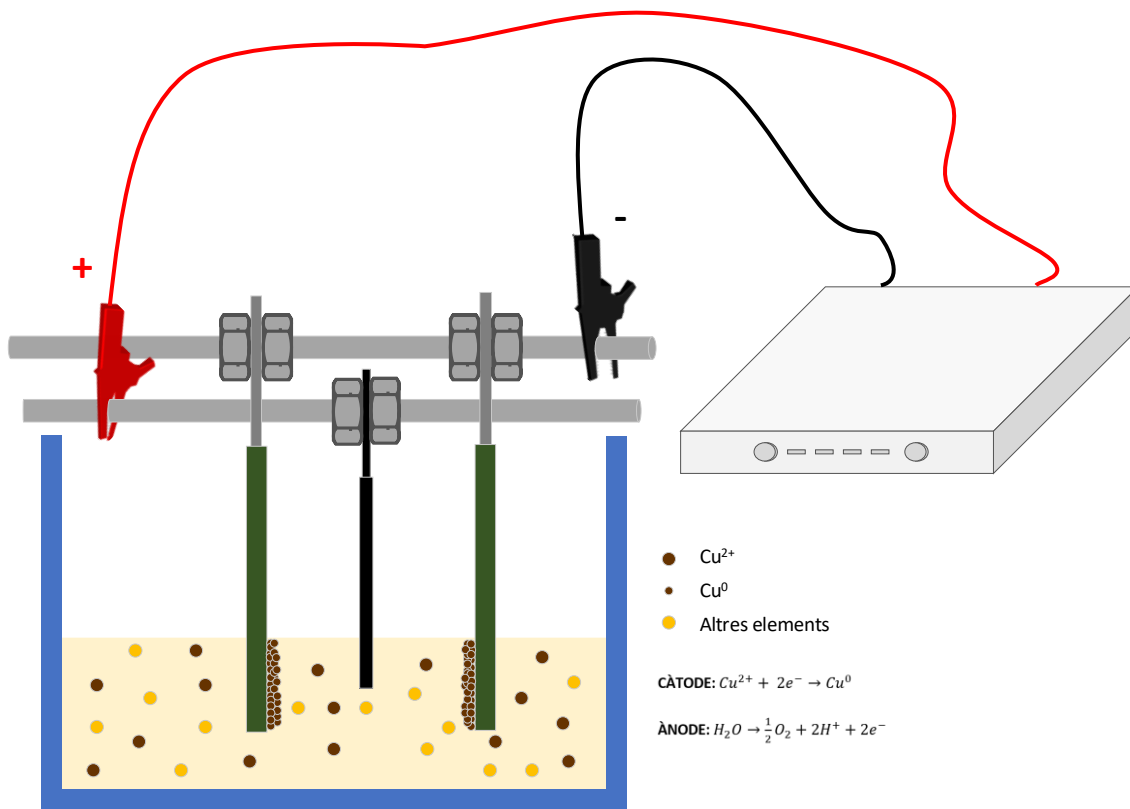


**Figura 3.6.** Càtodes recoberts amb cinta adhesiva de polièster llevat de la zona activa a) cara exterior i b) cara interior (al costat de l'ànode) .

Prèviament a la posada en marxa de l'assaig, és necessari un bany d'àcid sulfúric al 20% pels càtodes durant 1 minut per augmentar la rugositat i l'adherència de la superfície on es dipositarà el coure. A continuació, els càtodes es netegen amb aigua i es col·loquen a l'estufa fins que són completament secs. Per tal de calcular la massa depositada en els càtodes, es van pesar abans i després de l'electrodeposició amb una balança analítica.

Durant els experiments es van recollir mostres del lixiviat en intervals de temps regulars i es van analitzar per ICP amb la finalitat de conèixer la concentració de coure i altres elements presents en la solució. Un cop finalitzat l'assaig, els càtodes es van introduir a l'estufa a 90°C per eliminar la humitat fins a pes constant. La massa depositada en els càtodes, va ser redissolta en 10 mL d' $\text{HNO}_3$  (1:3) i la solució obtinguda també va ser analitzada per ICP. Per últim, es repetia el bany dels càtodes en àcid sulfúric (20%) per a la realització del següent experiment.

La Figura 3.7 mostra les reaccions i el procés d'electrodeposició del coure. El  $\text{Cu}^{2+}$  dissolt en el lixiviat es redueix a coure sòlid en el càtode. Quan la reacció d'oxidació té lloc, es genera oxigen gas a l'ànode. Paràmetres com el pH, la concentració inicial de  $\text{Cu}^{2+}$ , el temps d'electrodeposició i la densitat de corrent ( $\text{A/m}^2$ ) afecten a l'electrodeposició del coure i a la seva qualitat. La presència de ferro també pot afectar a l'electrodeposició i per tant ha estat un altre paràmetre estudiat.



**Figura 3.7.** Disseny del sistema d'electrodeposició dut a terme.

Per l'estudi de la electrodeposició del coure es van dur a terme diferents sets d'experiments on es varia un paràmetre d'estudi. En primer lloc, es van realitzar tres experiments per duplicat a  $100 \text{ A/m}^2$ ,  $200 \text{ A/m}^2$  i  $300 \text{ A/m}^2$  amb lixiviat de cendres de fons en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , i en presència de Fe, per determinar la millor densitat de corrent aplicable durant un període de temps de 2 hores segons els percentatges d'extracció, recuperació i puresa de Cu en les diferents proves. Un cop determinada la densitat de corrent adequada, es van fer dos experiments de 7 hores de durada, per duplicat, per determinar el temps d'electrodeposició més adient. A més a més, es van realitzar un set d'experiments amb  $\text{Cu}^{2+}$  sintètic a partir d'una dissolució de sulfat de coure anhidre ( $\text{CuSO}_4$ ) amb concentracions de  $100 \text{ mg/L}$ ,  $500 \text{ mg/L}$  i  $1000 \text{ mg/L}$  de Cu a pH 0.5 i a pH 1.5, ajustant el pH amb  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , amb les condicions de temps i densitat de corrent fixades anteriorment. En aquests sets d'experiments (C i D), es va determinar la concentració de coure de les mostres per espectroscòpia d'absorció atòmica (AA).

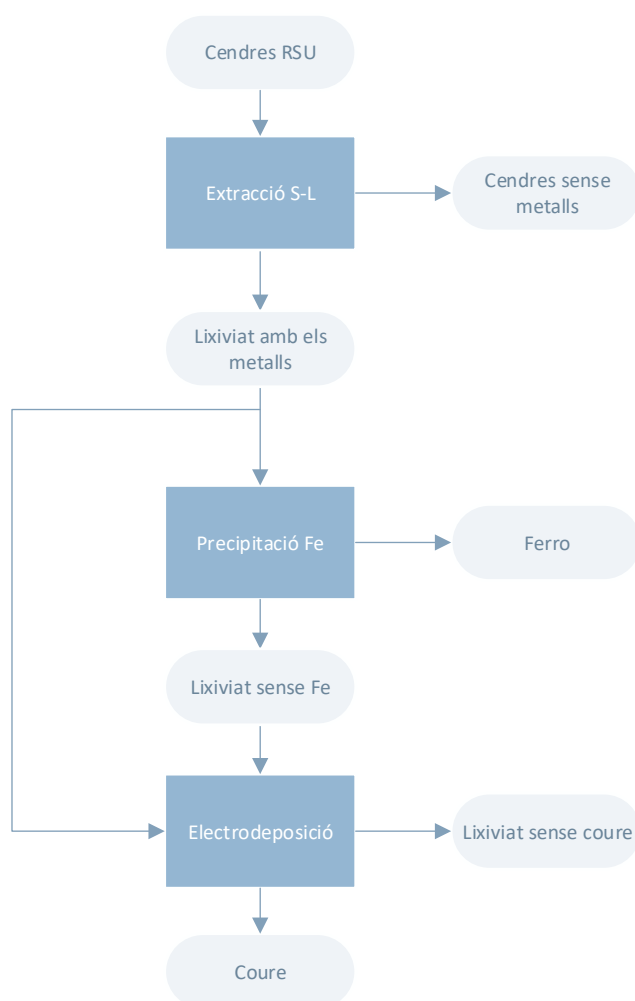
En la Taula 3.2 s'observa el disseny experimental realitzat:

**Taula 3.2.** Disseny experimental realitzat.

Set d'experiment	Densitat de corrent (A/m <sup>2</sup> )	Temps (h)	Concentració de Cu inicial (mg/L)	pH
A	100	2	100	0.3
	200			
	300			
B	200	7	100	0.3
	300			
C	200	5	100	0.5
			500	
			1000	
D	200	5	100	1.5
			500	
			1000	

Finalment, es van realitzar dos últims experiments amb lixiviat de cendres de fons en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (amb i sense presència de ferro) amb les condicions d'operació òptimes. Tots els assajos es van realitzar a temperatura ambient. A les mostres recollides del lixiviat es va mesurar el pH i la concentració dels elements amb ICP.

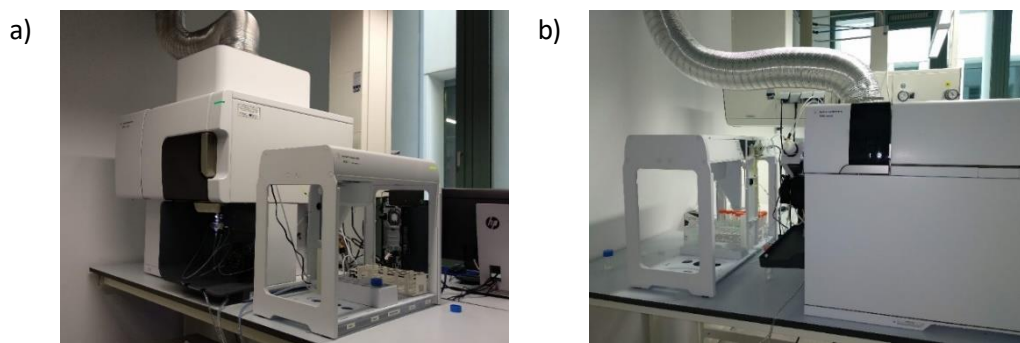
La Figura 3.8 mostra un resum del procés experimental.



**Figura 3.8.** Esquema simplificat del procés experimental proposat.

### 3.6. Mètodes d'anàlisi

Les mostres experimentals recollides es van analitzar per plasma d'acoblament inductiu - espectrometria d'emissió òptica (ICP-OES) i espectrometria de masses (ICP-MS). Per determinar les concentracions del rang de mg/L dels elements es va usar ICP-OES (Optima 8300, Perkin Elmer) i ICP-MS per determinar les concentracions més petites en el rang dels µg/L (Elan 6000, Perkin Elmer).



**Figura 3.9.** Equips a) ICP-OES i b) ICP-MS [46].

A més a més, es va utilitzar l'espectroscòpia d'absorció atòmica (AA) per a determinar la concentració de coure en les mostres dels experiments amb solucions sintètiques (VARIAN model SpectrAA).



**Figura 3.10.** Equip d'absorció atòmica (AA).

El pH de les mostres experimentals es va determinar amb un pH-metre Crison pH GLP 22.



**Figura 3.11.** pH-metre GLP-22, Crison.

Finalment, algunes mostres de deposició de coure van ser observades amb un microscopi òptic.



**Figura 3.12.** Equip de microscòpia òptica.

### 3.7. Paràmetres per determinar l'eficiència dels processos d'electrodeposició

Per a la determinació de les condicions òptimes d'operació s'han determinat quatre paràmetres experimentals: el factor de concentració, el percentatge d'extracció de coure en el lixiviat, la puresa en els càtodes i el percentatge de recuperació en els càtodes.

El factor de concentració (FC) de cada element s'ha calculat segons l'Eq. 3.1:

$$FC = \frac{C_i}{C_0} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

on  $C_0$  és concentració inicial en el lixiviat (mg/L) i  $C_i$  és la concentració en el càtode de l'element i (mg/L).

El percentatge d'extracció (%E) de coure, així com de la resta d'elements, en el lixiviat ha estat calculat segons l'Eq 3.2. L'objectiu d'aquest paràmetre es mesurar la massa que s'extreu de cada element en el procés d'electrodeposició.

$$\%E = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

on  $C_f$  és la concentració final en el lixiviat (mg/L).

La puresa de cada element ( $P_i$ ) en els càtodes s'ha calculat segons l'Eq. 3.3:

$$\%P_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^N C_i} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.3})$$

On és necessari fer el sumatori de la concentració de tots els elements presents en els càtodes.

Finalment, el percentatge de recuperació (%R) de coure, o de qualsevol element, s'ha calculat segons l'Eq. 3.4:

$$\%R = \frac{m_c}{m_0} = \frac{v_m \cdot C_i}{v_{\text{tank}} \cdot C_0} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

On  $m_0$  és la massa inicial en el lixiviat,  $m_c$  és la massa depositada en el càtode,  $v_m$  és el volum de la mostra (L) i  $v_{\text{tank}}$  és el volum inicial de solució en el tanc (1 L).

L'eficiència de corrent ( $\varphi$ ) es calcula com la relació entre la massa de coure dipositada comparada amb el valor teòric calculat amb la llei de Faraday (Eq. 3.5). L'equació es pot definir amb la següent expressió:

$$\varphi (\%) = \frac{n \cdot F \cdot v_{\text{tank}} \cdot (C_0 - C_f)}{I \cdot t} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.5})$$

On  $C_0$  i  $C_f$  són la concentració inicial i final de Cu en el lixiviat (mol/L).  $I$  és la intensitat aplicada (A),  $t$  és el temps d'electrodeposició (s),  $n$  és el número d'electrons involucrats en l'electrodeposició (per el Cu són 2, com es pot observar a la Eq. 2.1) i  $F$  és la constant de Faraday (96500 C/mol) [27].

El consum d'energia ( $E_c$ ) mitjançant EW està determinat per la tensió (V) i corrent (A) aplicades a la cel·la, així com el temps d'aplicació de corrent (h) i les concentracions inicial i final del lixiviat (kg/L):

$$E_c \left( \frac{kWh}{kg} \right) = \frac{(V \cdot I \cdot t) / 1000}{v_{\text{tank}} \cdot (C_0 - C_f)} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

La divisió entre 1000 és per a la conversió de W a kW.



## 4. Resultats i discussió

### 4.1. Extracció Sòlid-Líquid

En aquest apartat es detallen els resultats obtinguts de l'extracció S-L amb àcid sulfúric 1 mol/L després de 24h d'agitació.

El pH del llixivat inicial va ser al voltant de 0.3. Es van analitzar 24 elements del llixivat per ICP-OES i ICP-MS, d'acord amb la concentració dels elements majoritaris de les cendres, els elements de valor econòmic (Au, Ag, Cu o terres rares) o elements contaminants de l'aigua (As, Cr o Pb). A la Taula 4.1 es mostren les concentracions dels elements analitzats ordenats de major a menor abundància.

**Taula 4.1.** Composició del llixivat inicial.

Element	Concentració llixivat inicial (mg/L)	Element	Concentració llixivat inicial (mg/L)
Al	1791.46 ± 13.32	Ni	2.68 ± 0.01
P	854.90 ± 5.05	Cd	0.80 ± 0.01
Zn	832.64 ± 6.55	Nd	0.67 ± 0.01
Ca	679.11 ± 2.92	Ce	0.44 ± 0.01
Fe	622.52 ± 7.06	Gd	0.38 ± 0.01
Mg	545.76 ± 3.85	As	0.31 ± 0.02
Na	533.45 ± 2.64	Y	0.28 ± 0.01
K	221.01 ± 1.56	La	0.21 ± 0.01
Cu	98.49 ± 3.06	Pr	0.18 ± 0.01
Mn	19.45 ± 0.18	Ag	0.01 ± 0.01
Pb	4.55 ± 0.05	Hg	0.0042 ± 0.0004
Cr	4.47 ± 0.04	Au	0.0016 ± 0.0004

D'acord amb els resultats obtinguts, els components majoritaris del llixivat (> 10%) són Al, P, Zn, Ca i Fe. Les concentracions de metalls pesants (Zn, Cu, Mn, Pb, Cr, Ni, Cd, As, Hg) van ser relativament baixes a excepció del zinc que s'ha trobat en una concentració de 830 mg/L. Seguit del zinc, les quantitats de metalls pesants són el coure, en aproximadament 100 mg/L, i el manganès en 20 mg/L. La presència de terres rares, or i plata és molt minoritària, sent inferior al 1% de la composició total.

La composició química del llixivat depèn de la composició de les cendres, que aquestes alhora depenen del tipus de residus incinerats. En les cendres de fons utilitzades en aquest estudi, els components majoritaris són: el calci, el sodi, l'alumini, el zinc i el ferro (ordenats de major a menor segons mg/g de cendra). Aquestes dades concorden amb les valors de concentració en el llixivat, verificant una correcta extracció dels elements d'interès. Bojinova et al. [47] també va realitzar la lixiviació de cendres de fons amb àcid sulfúric, en el seu article s'afirma que el àcid sulfúric permet una gran lixiviació del alumini,

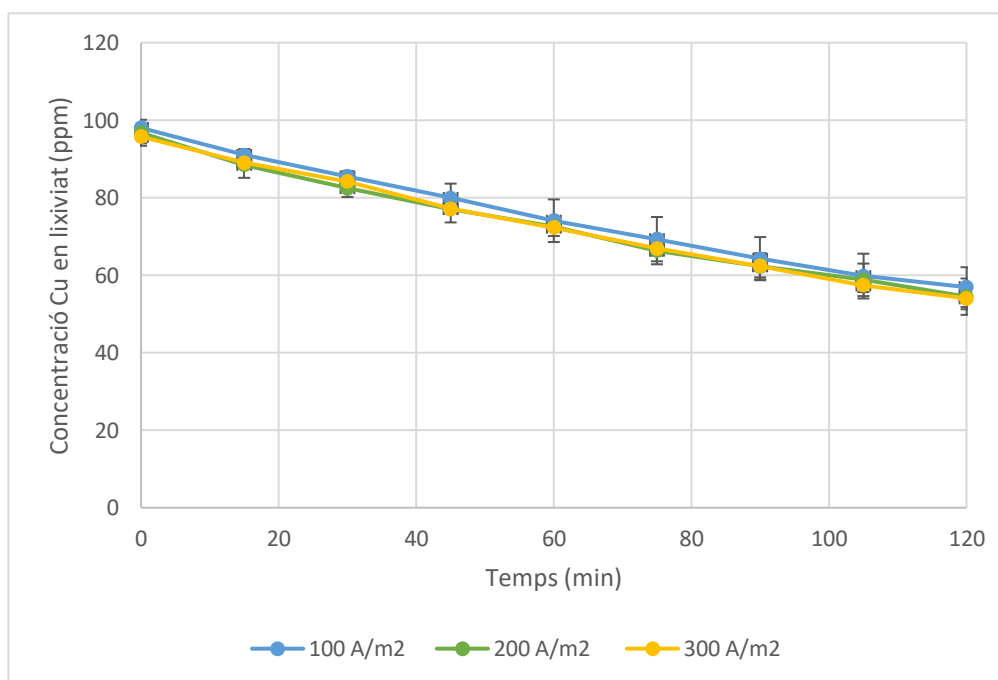
però no només és un mètode selectiu per l'alumini ja que el Fe, Ca, Mg, Na, Mn, Cu i Zn es dissolen simultàniament amb l'Al. En aquest cas, l'alumini és l'element amb major concentració en el lixiviat, tot i no ser l'element majoritari en les cendres.

## 4.2. Estudi de diferents variables d'operació en l'electrodeposició de coure

En aquest apartat s'avaluen els efectes de la densitat de corrent, el temps, la concentració inicial de coure i el pH del lixiviat en l'electrodeposició de coure.

### 4.2.1. Efecte de la densitat de corrent

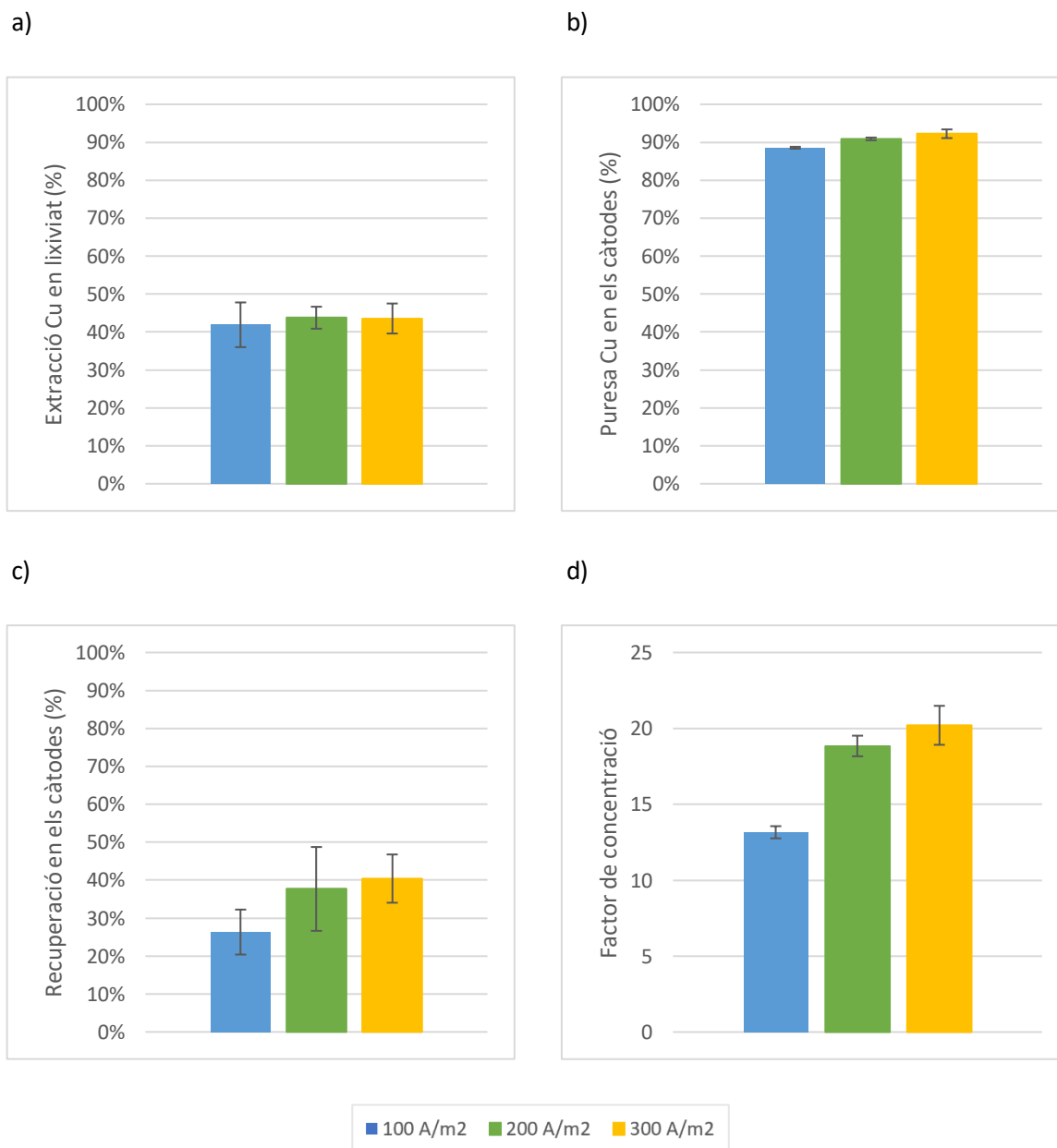
En aquest set d'experiment es volia determinar la densitat de corrent adient per a una màxima deposició de coure, fixant 100 A/m<sup>2</sup>, 200 A/m<sup>2</sup> i 300 A/m<sup>2</sup> a la cel·la amb el lixiviat. En la Figura 4.1 es pot observar la tendència de l'extracció de coure del lixiviat en les tres densitats de corrent aplicades.



**Figura 4.1.** Concentració de coure en el lixiviat al llarg del temps, treballant a 100 A/m<sup>2</sup>, 200 A/m<sup>2</sup> i 300 A/m<sup>2</sup>.

El comportament en els tres assajos és molt similar durant les dues hores de durada de l'electrodeposició. Partint d'una concentració de coure de 100 mg/L, s'aconsegueix disminuir la concentració de coure fins als 55 mg/L aproximadament. El gràfic no permet assegurar el valor de corrent adient a ajustar i per aquest motiu s'han estudiat altres paràmetres experimentals com:

percentatge d'extracció de coure, factor de concentració, puresa del coure en la massa depositada i el percentatge de recuperació de coure. Els resultats es mostren en la Figura 4.2.



**Figura 4.2.** a) Extracció de coure en el lixiviat, b) Puresa del coure depositat, c) Recuperació de coure en els càtodes i d) Factor de concentració.

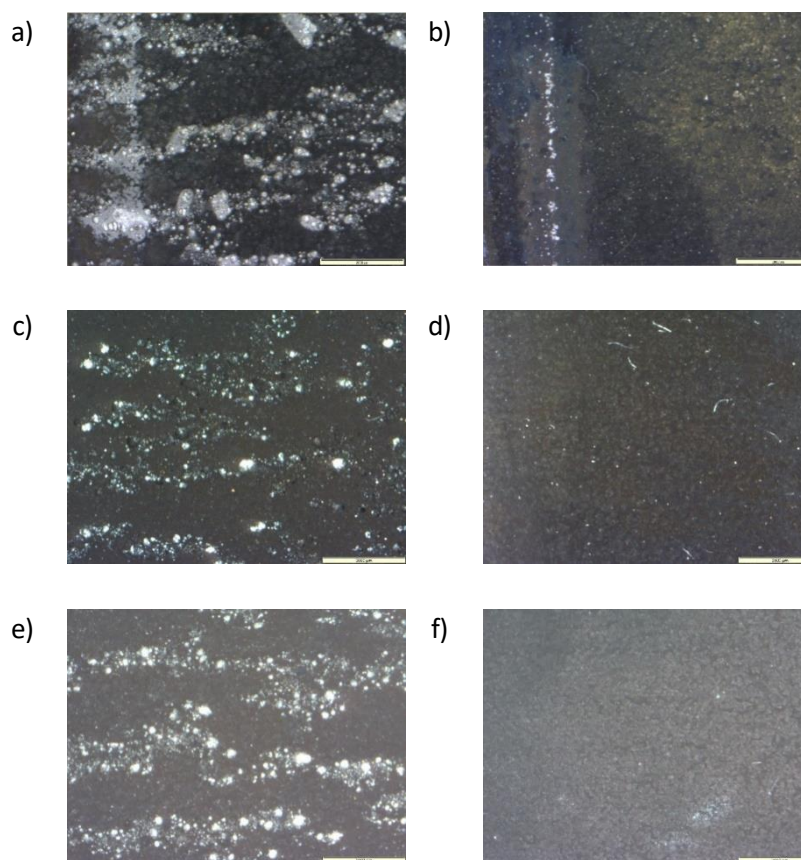
Si s'observa el percentatge d'extracció de coure (Figura 4.2a), aquest és pròxim en les tres densitats de corrent aplicades, sent lleugerament superior en els assajos realitzats a 200 A/m² i 300 A/m² ( $43.8 \pm 2.9\%$  i  $43.6 \pm 4.0\%$ , respectivament) en comparació en l'assaig a 100 A/m² ( $41.9 \pm 5.9\%$ ). També es pot observar com la puresa en els càtodes augmenta lleugerament al aplicar una intensitat major a la cel·la (Figura 4.2b).

Per altra banda, les majors diferències de resultats es troben en el percentatge de recuperació de coure i en el seu factor de concentració.

Respecte a la recuperació de coure (Figura 4.2c), la variació entre els tres corrents aplicats és més evident. Mentre a  $100 \text{ A/m}^2$  es recupera el  $26.3 \pm 5.9 \%$  del coure inicial en el lixiviat, a  $200 \text{ A/m}^2$  i  $300 \text{ A/m}^2$  s'obté un  $37.7 \pm 11.0 \%$  i un  $40.4 \pm 6.4 \%$  del coure. En quant al factor de concentració (Figura 4.2d), s'observa un salt entre els resultats a  $100 \text{ A/m}^2$  i els de  $200$  i  $300 \text{ A/m}^2$  (de  $13.2 \pm 0.4$  a  $18.8 \pm 0.7$  i  $20.2 \pm 1.3$  respectivament).

Si bé el percentatge d'extracció i el percentatge de recuperació hauria de ser el mateix teòricament, un percentatge menor de recuperació indica que, tot hi haver-se extret el coure del lixiviat, aquest no s'ha pogut obtenir totalment de forma sòlida en el càtode, ja que s'ha pogut perdre massa de Cu durant el procés de redissolució. Per tant, aplicant una densitat de corrent de  $100 \text{ A/m}^2$  no és suficient per la deposició en el càtode.

Els resultats concorden amb les imatges pressos amb microscopi òptic. A la Figura 4.3 es pot observar la massa depositada en el càtode situat a l'esquerra de l'ànode (imatges a, c i e) i a la dreta (imatges b, d i f) en les diferents densitats de corrent.



**Figura 4.3.** Massa depositada en els càtodes amb 7 augments a a,b)  $100 \text{ A/m}^2$ ; c, d)  $200 \text{ A/m}^2$  i e, f)  $300 \text{ A/m}^2$

En el càtode esquerra s'aprecia com es deposita una menor quantitat de massa que en el càtode situat a la dreta per les tres densitats de corrent provades. Per altra banda, la superfície del càtode esquerra era més rugosa que la del càtode dret.

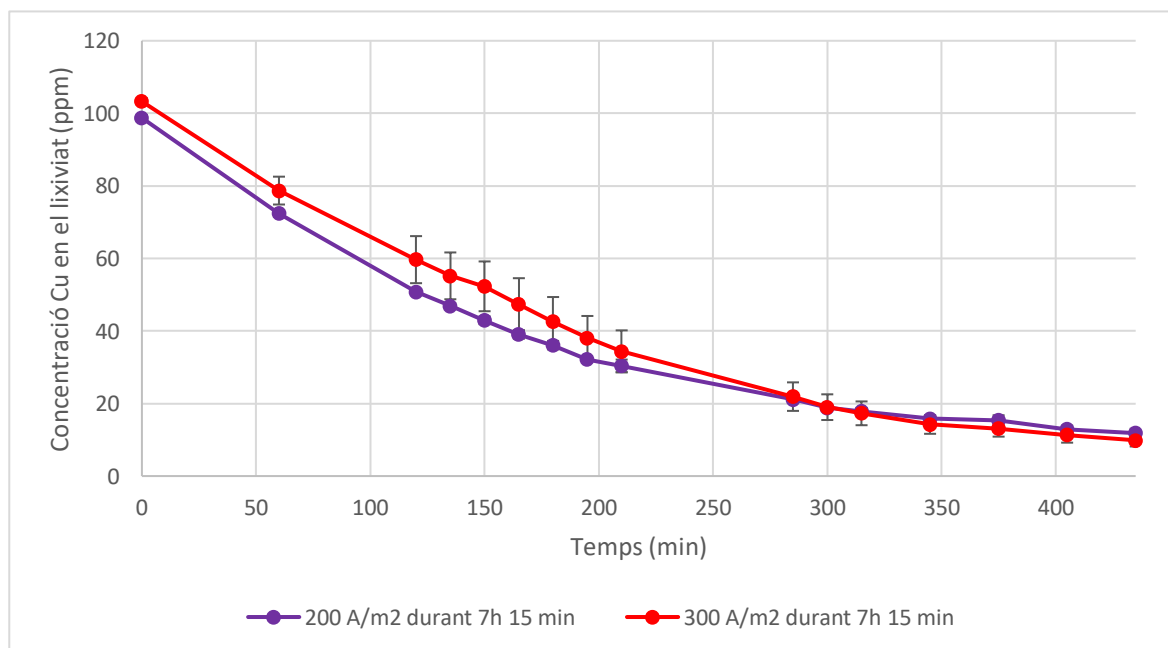
En les imatges recollides del càtode dret no s'observen diferències considerables en els tres corrents. Pel contrari, si es comparen les imatges a  $100 \text{ A/m}^2$ ,  $200 \text{ A/m}^2$  i  $300 \text{ A/m}^2$  del càtode esquerra, s'observa la zona de deposició més atapeïda a mesura que el corrent aplicat és major, el que significa una major deposició en el càtode tal i com s'esperava segons els valors de recuperació de coure.

Convé ressaltar que els elèctrodes de la cel·la estaven situats lleugerament apartats de la zona d'agitació i allunyats del vòrtex per minimitzar el seu efecte en l'electrodeposició. El càtode esquerra era el situat més a prop del vòrtex i per tant, pot haver afectat en el procés.

En definitiva, aquests resultats van permetre descartar els  $100 \text{ A/m}^2$  com a densitat de corrent adient en la recuperació de coure, però no van ser suficients per fixar una densitat de corrent degut a la similitud de resultats entre  $200 \text{ A/m}^2$  i  $300 \text{ A/m}^2$ .

#### 4.2.2. Efecte del temps d'electrodeposició

Per determinar la durada del procés d'electrodeposició es van realitzar dos experiments, per duplicat, durant 7 hores i 15 min (set B d'experiments) a les dues densitats de corrents escollides segons el set anterior ( $200$  i  $300 \text{ A/m}^2$ ). En la Figura 4.4 s'observa l'evolució de la concentració de coure en el lixiviat al llarg de les 7 hores a les dues densitats de corrent.



**Figura 4.4.** Evolució de la concentració de coure en el lixiviat amb el temps.

Tal i com es mostra a la Figura 4.4, en el temps de durada dels experiments, el comportament a 200 A/m<sup>2</sup> i 300 A/m<sup>2</sup> era molt similar, evolucionant des del 100 mg/L de coure inicial fins els aproximadament 10 mg/L finals. En el gràfic s'observa com en l'experiment a 300 A/m<sup>2</sup>, tot i tenir una concentració inicial de coure lleugerament superior al de l'assaig a 200 A/m<sup>2</sup>, la concentració final és lleugerament menor.

A més a més, cal destacar que durant les 3 primeres hores d'experiment s'elimina gairebé el 70% del coure eliminat total, mentre que l'extracció a partir de les 5 hores fins al final de l'experiment només representa el 9%. Per tant, a partir de les 5 hores es redueix la velocitat de deposició de coure, pel que la seva extracció del lixiviat és menor. Degut a la poca variació de concentració de coure en el lixiviat a partir de les 5 hores, s'ha escollit aquest temps d'electrodeposició pels pròxims experiments.

En la Taula 4.1 es mostren els resultats d'extracció, factor de concentració, puresa i recuperació d'aquest set d'experiments.

**Taula 4.2.** Resultats dels paràmetres experimentals estudiats del set d'experiments B.

	Densitat de corrent (A/m <sup>2</sup> )	
	200	300
<b>Extracció de Cu en el lixiviat (%)</b>	88.0 ± 1.2	90.4 ± 5.6
<b>Factor de concentració</b>	34.6 ± 1.6	31.5 ± 11.8
<b>Puresa en els càtodes (%)</b>	97.8 ± 0.9	92.5 ± 0.2
<b>Recuperació en els càtodes (%)</b>	69.1 ± 4.0	63.0 ± 3.7

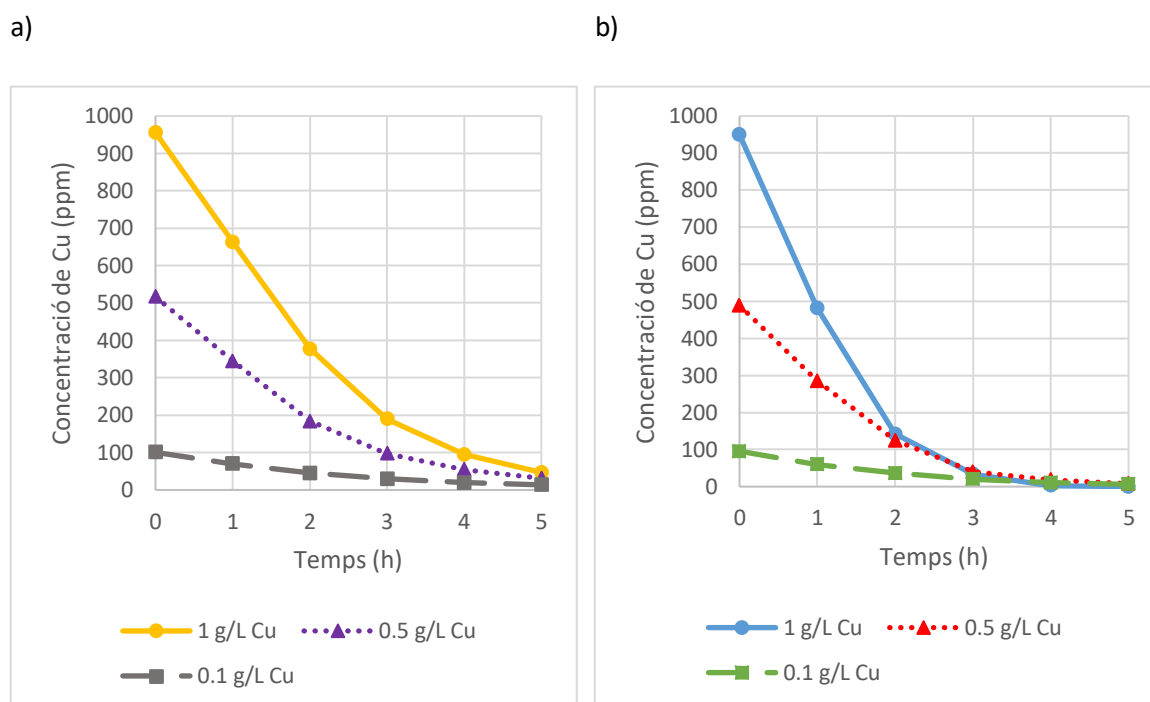
Per una banda, aplicant una densitat de corrent de 300 A/m<sup>2</sup> s'elimina el prop del 90% del coure. Per contra, la puresa és del 92.5% mentre que a 200 A/m<sup>2</sup> és de 97.8%. Tal i com apunta Mark E. Schlesinger King, Sole i Davenport [27], l'aplicació d'una densitat de corrent excessiva pot portar a l'afavoriment de dipòsits bruts i disminuir la puresa del coure si no es gestiona correctament.

Per altra banda, el factor de concentració i el percentatge de recuperació són més elevats en l'experiment a 200 A/m<sup>2</sup>; per aquest motiu i pel grau elevat de puresa del coure depositat es decideix descartar els 300 A/m<sup>2</sup> i escollir 200 A/m<sup>2</sup> com a densitat de corrent òptima.

#### 4.2.3. Efecte de la concentració de Cu<sup>2+</sup> inicial i el pH

En aquesta secció es presenten els resultats d'electrodeposició en una dissolució sintètica de CuSO<sub>4</sub> amb 100 mg/L, 500 mg/L i 1000 mg/L de Cu<sup>2+</sup>. Es van dur a terme els experiments a pH 0.5 i 1.5, amb les condicions de densitat de corrent i temps fixades anteriorment (200 A/m<sup>2</sup> i 5 h) amb l'objectiu d'analitzar tant l'efecte de la concentració inicial de Cu<sup>2+</sup> com del pH.

En la Figura 4.5 s'observa l'evolució de la concentració de Cu en el lixiviat segons les tres concentracions provades a pH 0.5 i a pH 1.5.



**Figura 4.5.** Evolució de la concentració de coure amb el temps a pH a) 0.5 i b) pH 1.5, a les concentracions de Cu de 1000 mg/L, 500 mg/L i 100 mg/L.

En general, segons la Figura 4.5, a pH 1.5 es millora l'electrodeposició del coure. Durant les dues primeres hores d'electrodeposició, la diferència de concentracions entre pH 1.5 i pH 0.5 és més gran, sobretot a major concentració de coure, com es pot observar en la corba a 1000 mg/L a pH 0.5, on a la segona hora d'experiment la concentració de Cu era d'aproximadament 380 mg/L, mentre que al treballar amb el lixiviat a pH 1.5, la seva concentració al cap de dues hores era del voltant de 125 mg/L.

A continuació, es presenten els resultats dels paràmetres experimentals estudiats. La Taula 4.3 recull els valors que fan referència als experiments a pH 0.5, mentre que la Taula 4.4 els de pH 1.5.

**Taula 4.3.** Resultats dels paràmetres experimentals estudiats a 100, 500 i 1000 mg/L de coure i pH 0.5.

	Concentració inicial de Cu (mg/L)		
	100	500	1000
<b>Extracció de Cu (%)</b>	86.4%	93.9%	95.1%
<b>Factor de concentració</b>	43.8 ± 5.7	45.1 ± 1.4	42.5 ± 6.1
<b>Recuperació de Cu (%)</b>	87.7%	90.2%	84.2%

Com es pot observar en la Taula 4.3, si s'incrementa la concentració inicial de coure, el percentatge d'extracció al cap de les 5 hores augmenta de 86.4% per una concentració inicial de 100 mg/L fins a 95.1% treballant amb 1000 mg/L. Per tant, l'addició de coure afavoreix l'electrodeposició tal i com s'explica en l'article de Peng et al. [44], ja que la falta de ions  $\text{Cu}^{2+}$  a prop del càtode condueix a la generació de bombolles d'hidrogen gas ( $\text{H}_2$ ) i redueix l'eficiència del procés. Per altra banda, el factor de concentració és similar en les tres concentracions tot i que el percentatge de recuperació és superior en la concentració a 500 mg/L. Per tant, degut a la menor desviació dels resultats del FC i al major percentatge de recuperació, la concentració inicial de 500 mg/L sembla la millor sota les condicions fixades de densitat de corrent i temps d'electrodeposició a pH 0.5.

Si es comparen els resultats de la Taula 4.3 amb els de pH 1.5 (Taula 4.4) s'observa com s'aconsegueix eliminar el 100% del coure a la concentració inicial de 1000 mg/L i amb una recuperació del mateix de 98.1% (en comparació a 84.2 % treballant a menor pH). Per tant, l'augment del pH té un efecte positiu en l'electrodeposició del coure.

**Taula 4.4.** Resultats dels paràmetres experimentals estudiats a 100, 500 i 1000 mg/L de coure i pH 1.5.

	Concentració inicial de Cu (mg/L)		
	100	500	1000
<b>Extracció de Cu (%)</b>	93.8%	98.4%	100.0%
<b>Factor de concentració</b>	$46.4 \pm 4.7$	$44.3 \pm 11.2$	$49.0 \pm 2.8$
<b>Recuperació de Cu (%)</b>	92.7%	88.6%	98.1%

En cada una de les concentracions inicials proposades s'aconsegueix millorar els resultats de percentatge d'extracció i percentatge de recuperació en els càtodes augmentant el pH a excepció del factor de concentració a 500 mg/L que es manté estable (44-45). La recuperació de coure a pH 1.5 es redueix a concentracions més baixes, sobretot a 500 mg/L on tot i eliminar-se el 98.4% del coure, només s'aconsegueix recuperar el 88.6%. Tanmateix, a la concentració de 100 mg/L, tan a pH 0.5 com a pH 1.5, els valors de recuperació i extracció són molt pròxims i per tant s'aconsegueix gairebé tot el coure eliminat de forma sòlida.

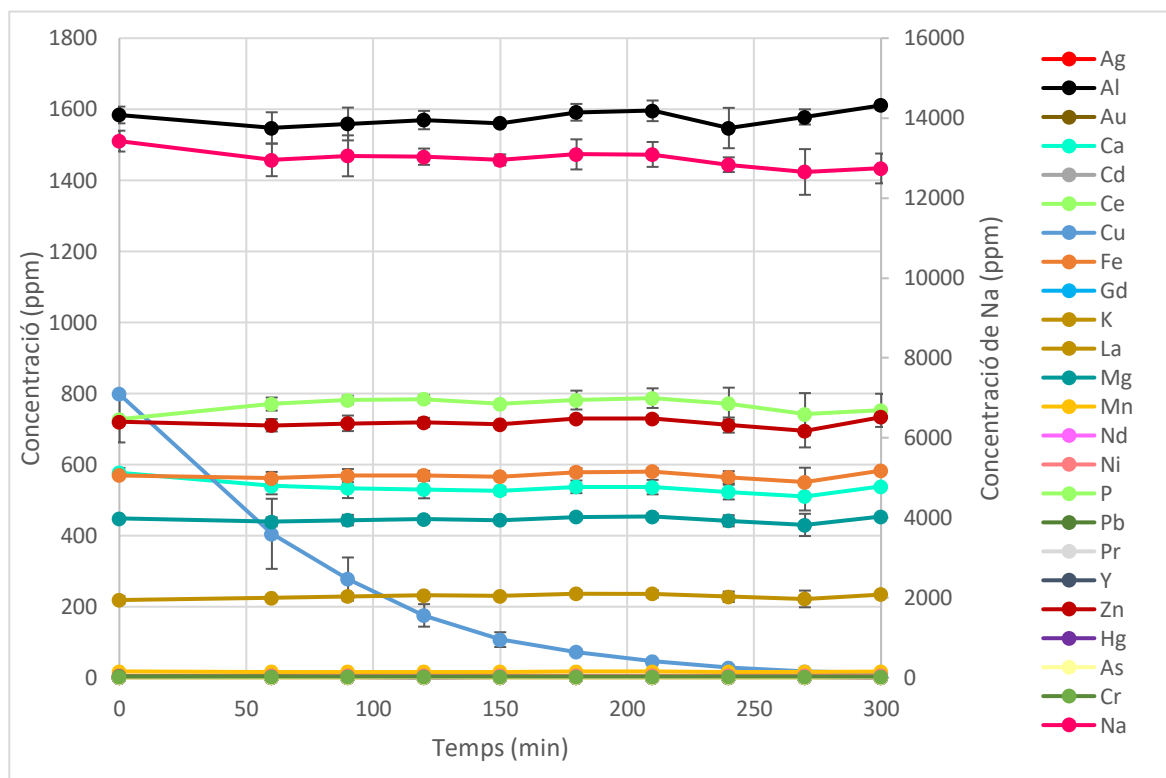
Els pitjors resultats s'obtenen a treballant amb una concentració de coure inicial de 0.1 g/L. Tanmateix, s'aconsegueix millorar del 86.4% al 93.8% d'extracció de Cu només augmentant el pH de 0.5 a 1.5.

En definitiva, es proposa augmentar el pH a 1.5 i addicionar coure fins a una concentració aproximada de 1000 mg/L al lixiviat de les cendres per la millora dels resultats experimentals mitjançant electrodeposició.



#### 4.2.4. Estudi de l'electrodeposició de coure segons les millors condicions d'operació

Per concloure l'estudi de les variables d'operació, es va realitzar un experiment amb les millors condicions detectades, és a dir a 200 A/m<sup>2</sup> durant 5 hores, a un pH inicial de 1.5 i addicionant coure fins a 1000 mg/L. Cal recordar que el lixiviat procedent de les cendres de fons d'incineració de residus contenia multitud d'elements. En la Figura 4.6 es pot observar les evolucions de les concentracions de tots els elements analitzats al llarg del procés d'electrodeposició.



**Figura 4.6.** Evolució de la concentració dels elements presents en el lixiviat durant el procés d'electrodeposició.

L'alta concentració de sodi (en comparació a la concentració inicial del lixiviat (Taula 4.1) i la disminució de la concentració de coure (de 1000 a 800 mg/L) es deu a l'addició de NaOH per a l'ajust del pH fins a 1.5.

Com es pot observar a la Figura 4.6, les concentracions dels elements es mantenen constants a excepció del coure que redueix la seva concentració fins a uns 13 mg/L, el que suposa l'extracció d'aproximadament 98.3% del coure inicial. Això indica la selectivitat del procés, ja que s'aconsegueix depositar principalment coure.

Després de l'anàlisi dels resultats, es va observar com no només es depositava coure en el càtode, sinó que les reaccions de reducció del Pb i Cd dissolt en el lixiviat també van tenir lloc. En la Taula 4.5 es pot

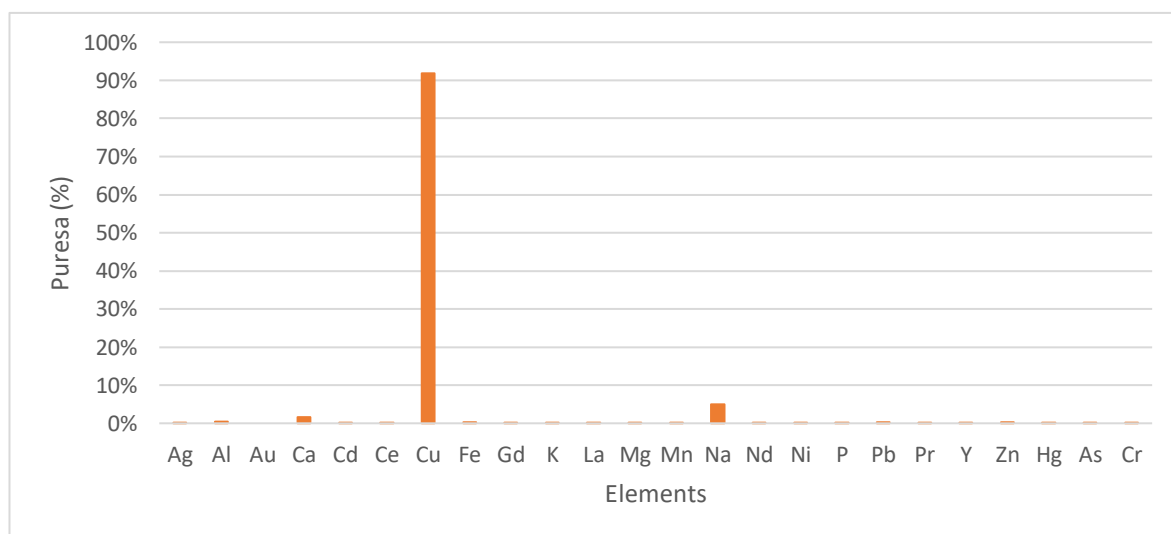
observar el percentatge d'extracció, el factor de concentració i el percentatge de recuperació dels elements citats.

**Taula 4.5.** Extracció en el lixiviat, factor de concentració i recuperació de Cd, Cu i Pb.

Element	Extracció en el lixiviat (%)	Factor de concentració	Recuperació en els càtodes (%)
<b>Cd</b>	95.2 ± 0.3	35.2 ± 2.2	70.5 ± 0.2
<b>Cu</b>	98.3 ± 0.1	44.6 ± 4.4	89.2 ± 0.2
<b>Pb</b>	79.3 ± 2.3	34.6 ± 2.9	69.2 ± 1.5

Com s'observa en la Taula 4.5, també es deposita plom i cadmi en l'electrodeposició del coure, tal i com s'evidencia en el percentatge de extracció i recuperació. Degut a la baixa concentració dels elements (concentració Pb inferior a 4 mg/L i Cd inferior a 1 mg/L) no té un impacte elevat en el percentatge de puresa.

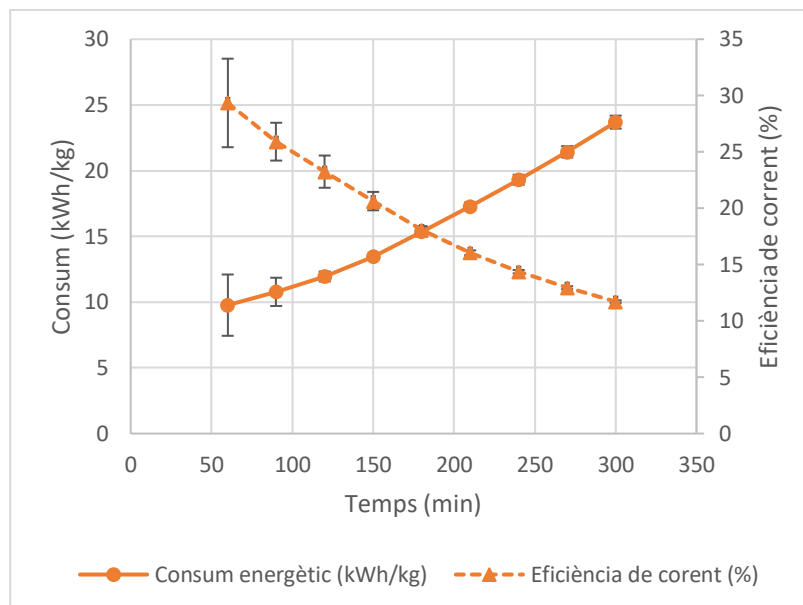
Per altra banda, la gran quantitat de sodi en el lixiviat fa reduir la puresa del coure, sent de gairebé el 92%, tal i com es pot observar en el gràfic següent (Figura 4.7).



**Figura 4.7.** Composició de la massa depositada en els càtodes.

A més a més, segons la bibliografia, el calci també té un efecte negatiu ja que també es deposita en el càtode. Malgrat això i tenint en compte l'alt contingut en calci del lixiviat (600 mg/L) només es deposita una petita quantitat (2.2%).

Finalment, es va avaluar el consum energètic i l'eficiència de corrent del procés d'electrodeposició. En el gràfic següent (Figura 4.8) s'observa com el consum energètic té una tendència lineal durant les hores d'electrodeposició i l'eficiència de corrent disminueix al llarg del procés fins al 12%.



**Figura 4.8.** Consum energètic (kWh/kg de Cu) i eficiència de corrent (%) durant el procés d'electrodeposició.

Els consums energètics elevats del procés d'electrodeposició evidencien la dificultat d'extracció del coure. Aquest fet es pot deure a la presència d'altres elements que poden competir amb el coure i dificultar el procés [27]. Malgrat això, es va poder eliminar el coure present en el lixiviat de les cendres de manera selectiva amb un percentatge d'extracció de coure molt elevat ( $98.3 \pm 0.1$  %).

Un cop analitzats els resultats de l'electrodeposició de coure, amb les condicions òptimes d'operació, es proposa eliminar el ferro, ja que és el principal competidor del coure en el procés electroquímic. Tal i com afirmen Mark E. Schlesinger King et al. [27], a la indústria es porten a terme processos de purificació de l'electròlit per evitar aquesta problemàtica i el ferro és l'element cabdal a eliminar.

## 4.3. Estudi de l'afectació del ferro en l'electrodeposició del coure

### 4.3.1. Precipitació de Fe en el lixiviat de cendres de fons

A continuació, es presenten els resultats d'eliminació de ferro segons els diferents mètodes proposats per a la precipitació d'aquest element (afegint diferents reactius per pujar el pH de la solució). Cal tenir en compte que s'ha avaluat tant el percentatge d'eliminació del Fe com el del Cu, ja que s'intenta eliminar la màxima quantitat de ferro possible preservant el coure en el lixiviat. A la Taula 4.6 es poden observar els resultats utilitzant els diferents agents alcalins i la quantitat de peròxid de hidrogen afegida.

**Taula 4.6.** Resultats d'eliminació de Fe i Cu dels diferents mètodes de precipitació.

Mètode de precipitació	Eliminació de Fe (%)	Eliminació de Cu (%)
NaOH 2 mol/L i 1 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	97%	44%
NaOH 2 mol/L i 5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	97%	44%
NaOH 8 mol/L i 1 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	96%	22%
NaOH 8 mol/L i 5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	93%	23%
CaCO <sub>3</sub> (14.75 g)	46%	0%
CaCO <sub>3</sub> (15.3 g)	43%	0%
NH <sub>3</sub> 8 mol/L i 1 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	97%	20%
NH <sub>3</sub> 8 mol/L i 5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	95%	8%
Ca(OH) <sub>2</sub> (5.8 g)	45%	0%
Ca(OH) <sub>2</sub> (5.5 g)	28%	0%

A partir dels resultats obtinguts (Taula 4.6) es pot concloure que els mètodes d'eliminació de Fe mitjançant precipitació amb NaOH 2 mol/L, NaOH 8 mol/L i NH<sub>3</sub> 8 mol/L donen resultats similars, observant-se una eliminació de Fe d'entre el 95-97%. Tanmateix, amb el mètode d'eliminació de Fe amb carbonat de calci (CaCO<sub>3</sub>) precipita aproximadament el 45% del ferro present al lixiviat. Donat que l'element d'interès és el coure, també es va calcular el percentatge d'eliminació d'aquest element. Tenint en compte només els agents alcalins amb els quals s'obté una alta eliminació de Fe (> 95%), s'obtenen els millors resultats, és a dir menor eliminació de coure, en la precipitació amb NH<sub>3</sub>, ja que s'elimina un 14% de coure de mitjana.

Si es comparen els resultats segons l'addició de peròxid d'hidrogen (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), el percentatge d'eliminació de ferro és similar tan si s'afegeix 1 mL o 5 mL en el NaOH 2 mol/L, mentre que en el cas del NH<sub>3</sub> i el NaOH 8 mol/L el percentatge d'eliminació de ferro disminueix lleugerament en afegir 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enlloc de 1 mL. Malgrat això, es considera que l'addició en major o menor mesura no té un efecte destacat durant aquest procediment, ja que en ambdós casos (1 mL i 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) s'està addicionant en excés per assegurar l'oxidació dels ions Fe<sup>2+</sup>.

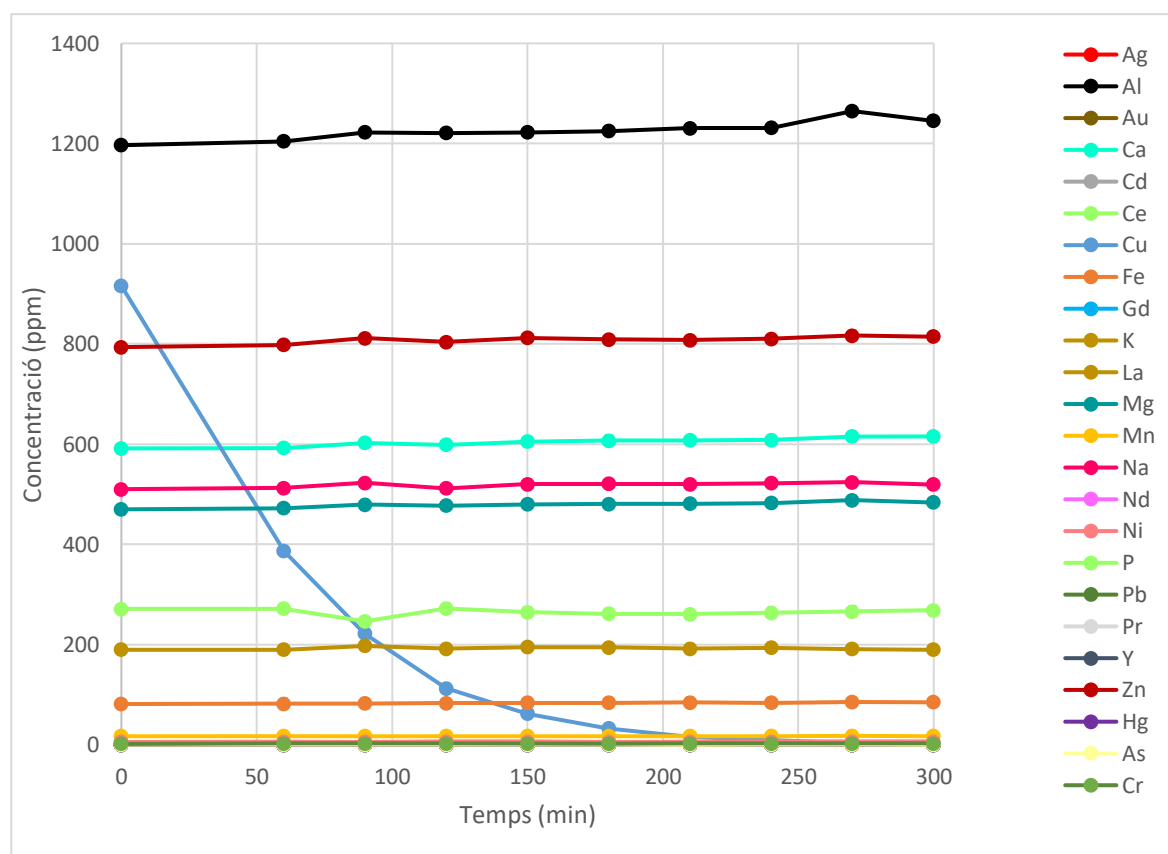
Convé recordar, que durant l'assaig d'electrodeposició s'obtenen impureses formades per Pb, mitjançant l'eliminació de Fe també s'elimina entre el 87-100% del Pb fet que augmentaria la puresa de la massa depositada en els càtodes si es fes un procés d'eliminació de Fe abans de l'electrodeposició del Cu.

Per tant, s'ha escollit el mètode de precipitació de ferro amb NH<sub>3</sub> ja que permet eliminar gairebé la totalitat del ferro (96%) sense afectar en gran mesura la concentració de coure del lixiviat (14% d'eliminació).

### 4.3.2. Electrodeposició de coure en absència de Fe

Un cop eliminat el ferro mitjançant  $\text{NH}_3$  (8 M), es va realitzar l'electrodeposició de coure mantenint les condicions fixades segons les que es van determinar òptimes dels primers sets d'experiment. Aquestes van ser: aplicant una densitat de corrent de  $200 \text{ A/m}^2$  durant 5 hores i un pH de 1.5, addicionant  $\text{CuSO}_4$  fins a  $1000 \text{ mg/L}$  de Cu.

En el següent gràfic (Figura 4.9) s'observa l'evolució de les concentració de tots els elements analitzats al llarg del procés d'electrodeposició.



**Figura 4.9.** Evolució de la concentració dels elements en el líquid, utilitzant el líquid després de l'eliminació de Fe.

A la Figura 4.9 es pot observar que no es va eliminar completament el ferro del líquid, tot i que aquest es va reduir des dels  $622 \text{ mg/L}$  inicials fins als  $80 \text{ mg/L}$ . De la mateixa manera que en el cas anterior, la concentració del coure es va reduir dràsticament durant les dues primeres hores i la concentració de la resta d'elements es va mantenir constant.

Donat que, en aquest estudi es va augmentar el pH del lixiviat fins a un valor de 3.7-3.8 amb  $\text{NH}_3$  per precipitar el ferro, es va tornar a ajustat el pH fins a 1.5 amb  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Per tant, al no addicionar NaOH, no hi ha un efecte de la concentració de sodi, rellevant en el procés.

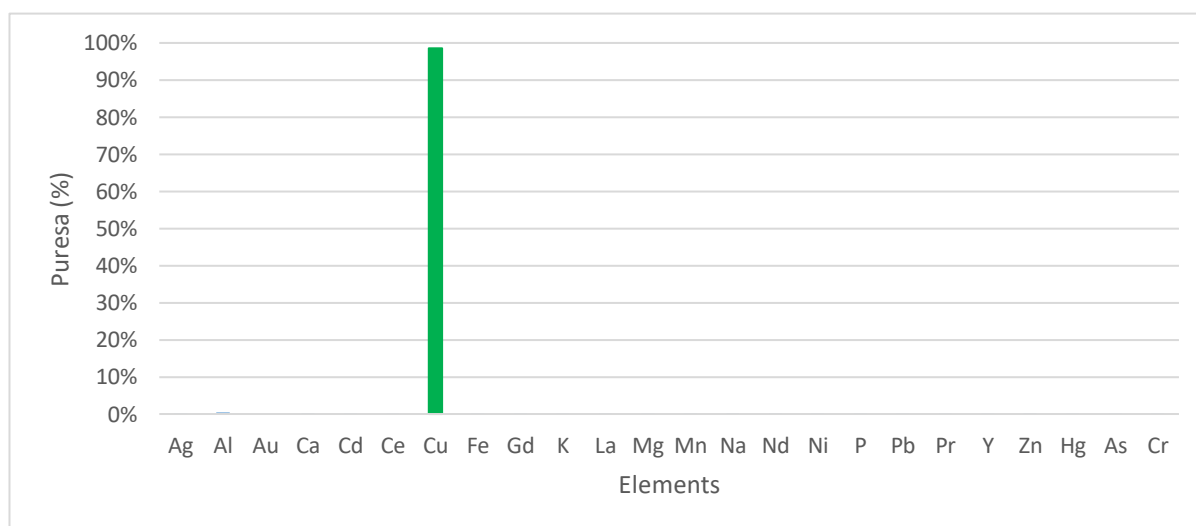
En la Taula 4.7 es poden observar els resultats d'extracció, recuperació i factor de concentració del Cd, Cu i Pb.

**Taula 4.7.** Extracció en el lixiviat, factor de concentració i recuperació de Cd, Cu i Pb, al tractar un lixiviat de cendres sense gairebé Fe.

Element	Extracció en el lixiviat (%)	Factor de concentració	Recuperació en els càtodes (%)
<b>Cd</b>	99.6	$30.7 \pm 2.4$	61.4
<b>Cu</b>	99.7	$46.2 \pm 3.7$	92.4
<b>Pb</b>	65.4	$23.2 \pm 1.8$	46.3

Reduint la presència de ferro, s'ha aconseguit extreure el 99.7% del coure i recuperar-ne el 92.4%. Per tant, aquests resultats permeten confirmar l'efecte negatiu del ferro en la electrodeposició de coure ja que en presència d'aquest metall s'ha obtingut un percentatge inferior d'extracció ( $98.3 \pm 0.1 \%$ ) i de recuperació ( $89.2 \pm 0.2 \%$ ).

Per altra banda, en la Figura 4.10 es pot veure la puresa del coure depositat. El grau de puresa, en aquest cas, va assolir el 98.6%.

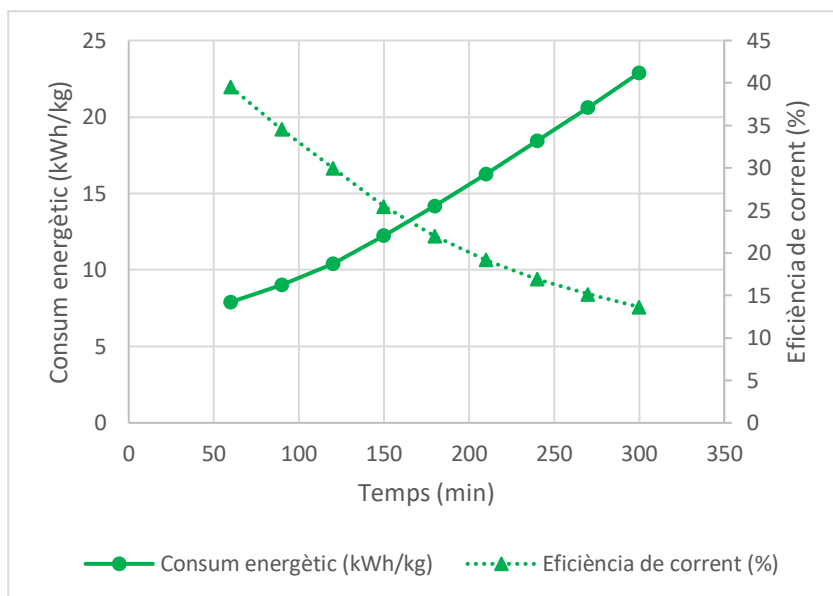


**Figura 4.10.** Composició de la massa depositada en els càtodes, al tractar el lixiviat de cendres de fons amb poca presència de Fe.

Com es pot observar, la massa depositada està pràcticament formada per coure. Només s'han depositat petites quantitats de alumini i calci que són els elements majoritaris en el lixiviat (0.36% d'Al

i 0.2% de Ca). Això indica que una purificació del electròlit, eliminant el Fe, permetria realitzar una electrodeposició més selectiva del coure i facilitar el procés.

Per últim, s'ha avaluat el consum energètic i l'eficiència de corrent. A la Figura 4.11 es detalla el consum i eficiència al llarg del temps.

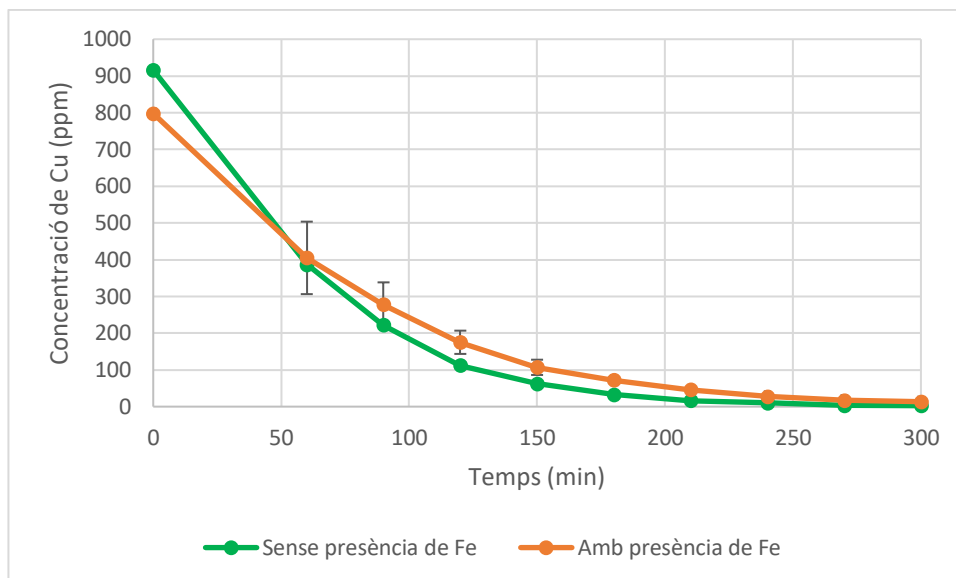


**Figura 4.11.** Consum energètic (kWh/kg de Cu) i eficiència de corrent (%) durant el procés d'electrodeposició amb poca presència de Fe.

Es pot veure com a partir de les dues hores la tendència de consum és lineal amb el temps. L'eficiència de corrent també es veu reduïda amb el temps. El consum al cap de les 5 hores de procés és de 22.9 kWh/kg i l'eficiència de corrent és de  $11.7 \pm 0.1$  %. Tot i ser un consum alt, s'ha pogut reduir el consum energètic considerablement a partir de les diferents etapes de decisió dels paràmetres de funcionament i l'eficiència de corrent també s'ha pogut augmentar.

#### 4.3.3. Efecte del Fe en l'electrodeposició de Cu

Comparant l'evolució de l'electrodeposició del coure (Figura 4.12) es pot observar com eliminant el ferro del lixiviat s'aconsegueix eliminar el coure més ràpidament. En la Figura 4.12 s'evidencia com s'assoleix una menor concentració de ferro al cap de 5 hores tot i partir d'una major concentració de coure inicial.

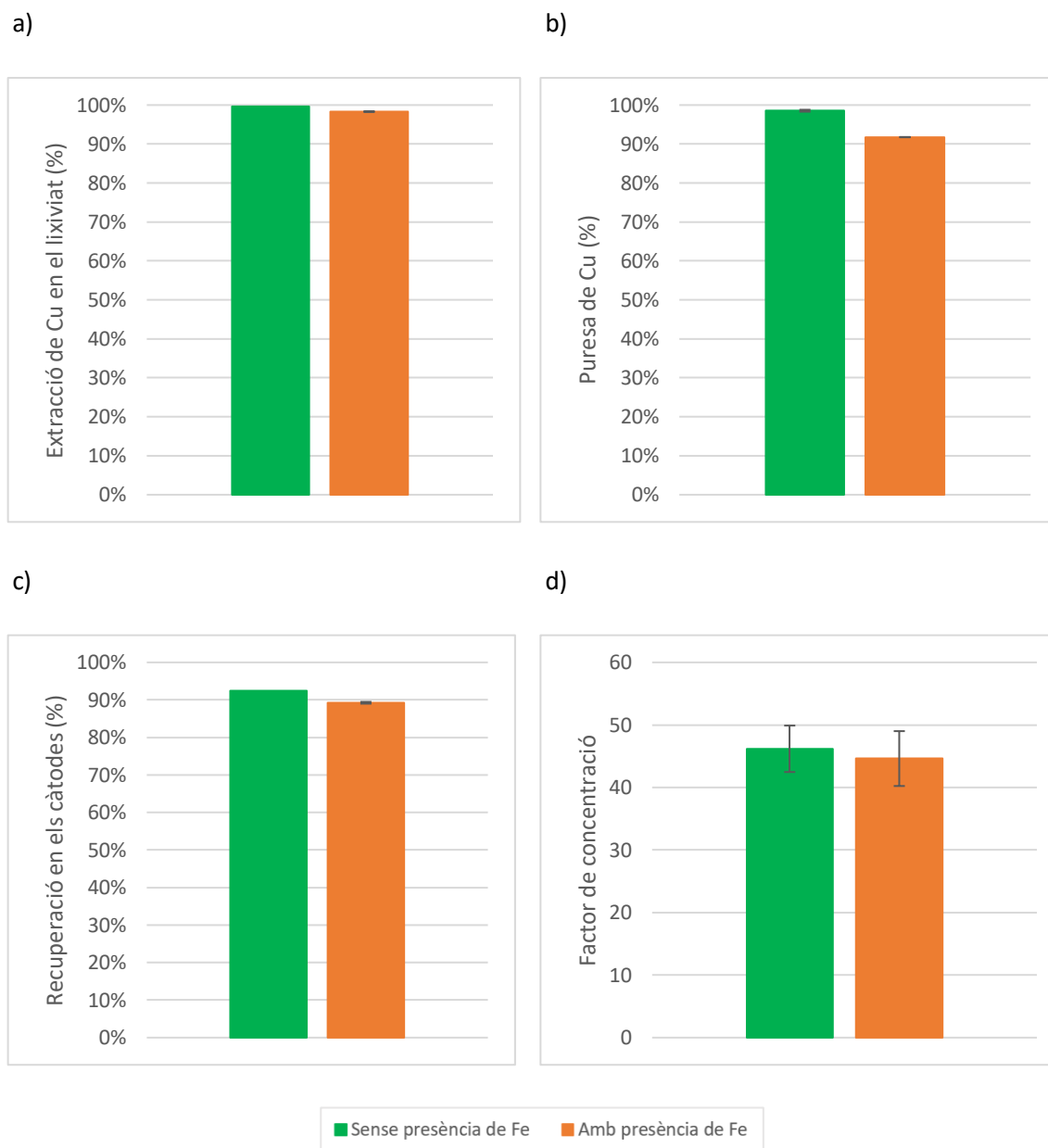


**Figura 4.12.** Evolució de la concentració de coure en el lixiviat amb el temps.

Fins i tot es podria reduir el temps d'electrodeposició ja que s'observa com s'arriba a percentatges d'extracció molt elevats abans de les 5 hores. Per exemple, el percentatge d'extracció ja és del 98.2% al cap de 3 hores i mitja d'electrodeposició.



La Figura 4.13 mostra els resultats dels paràmetres experimentals examinats.



**Figura 4.13.** a) Extracció de coure en el lixiviat, b) Puresa del coure depositat, c) Recuperació de coure en els càtodes i d) Factor de concentració.

Segons els resultats dels quatre paràmetres estudiats es pot veure, segons la Figura 4.13, que aquests milloren si es precipita el ferro prèviament a la electrodeposició, tot i que en menor mesura que el percentatge de puresa. En el cas del FC, l'augment quan es precipita el Fe és de  $44.6 \pm 4.4$  a  $46.2 \pm 3.7$ , tot i ser un augment petit es veu reflectit en els percentatges d'extracció i recuperació. En quan al percentatge d'extracció, la millora en els resultats és de  $98.3 \pm 0.1\%$  a  $99.7\%$ . A més a més, el percentatge de recuperació també varia de  $89.2 \pm 0.2\%$  a  $92.4\%$ . La major diferència es troba en el

percentatge de puresa, ja que s'ha aconseguit una puresa del  $98.6 \pm 0.2$  % precipitant el Fe quan amb presència d'aquest metall la puresa era del  $91.8 \pm 0.1$  %.

L'eliminació dels elements competidors i de poc valor econòmic sembla ser una bona solució alhora de recuperar el coure en més quantitat i millor qualitat.

Finalment, s'ha aconseguit reduir el consum energètic de 23.7 kWh/kg amb presència de Fe fins a 22.9 kWh/kg i augmentar l'eficiència de corrent de 11.7% fins a 13.6% al cap de les 5 hores. Cal recordar que si es redueix el temps d'electrodeposició, degut a la millora dels resultats d'extracció de Cu, havent precipitat Fe, el consum energètic és encara menor.

#### 4.4. Comparativa de resultats amb dades bibliogràfiques

Finalment, s'ha realitzat un estudi comparatiu dels resultats del treball amb altres dades bibliogràfiques trobades de diferents articles científics. A la Taula 4.8. es pot observar un resum de les condicions experimentals, l'origen del coure extret i el percentatge d'extracció assolit per diferents autors.

**Taula 4.8.** Condicions experimentals per l'extracció del coure per diversos mètodes.

Ref.	Origen del Cu	Condicions experimentals						Extracció (%)
		Medi	pH	Concentració inicial de Cu	t (h)	T (°C)	Mètode	
Aquest estudi	Cendres de fons	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5	1000 mg/L	5 h	t.a	Extracció S-L i electrodeposició a 200 A/m <sup>2</sup>	98.3
[33]	Cendres volants	HCl	2.0	24.3 mg/L	1-5 min	20°C	Combinació de procés d'extracció S-L i L-L (amb LIX860N-I)	>90
[38]	Lixiviats similar al electròlit d'electrodeposició de Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	9000 mg/L	24 h	25°C	Cel·la d'electrodialisi amb 5 compartiments i recirculació de l'electròlit, a 250 A/m <sup>2</sup>	96.6
[48]	Fusta tractada amb arsenat de coure cromat (CCA)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.3	306 mg/L	90 min	25°C	Procés electroquímic amb ànodes Ti/IrO <sub>2</sub> i càtodes d'acer inoxidable (SS, 316 L)	99
[49]	Cendres volants	NaCl	5-6	1.43 mg/g de cendra	3 h	25°C	Mètode <i>carrier-in-pulp</i> (CIP) amb Fe en pols com a carrier per absorbir metalls	95.6
[50]	Cendres volants	H <sub>2</sub> O	3.9	2.2 mg/g de cendra	15 d	-	Cel·la d'electrodialisi per eliminar metalls de l'aigua amb cendres suspeses aplicant 8 A/m <sup>2</sup>	90
[51]	Cendres volants	HNO <sub>3</sub>	1.3	43.5 mg/L	6 h	23°C	Combinació de lixiviació en àcid nítric i electrodeposició a 154 A/m <sup>2</sup>	79.9

\*t.a: temperatura ambient.

El procés de J. Tang et al. [33] es basa en la lixiviació i extracció per solvent per recuperar coure i zinc de les cendres volants d'incineració dels RSU. El procés de lixiviació es va fer amb HCl de concentració

3 mol/L durant 20 hores i temperatura ambient. La separació del coure del lixiviat es va dur a terme amb LIX860N-I, un reactiu d'extracció comercial. Van assolir una recuperació de coure i zinc procedents del lixiviat del superiors al 90% i 99%, respectivament. Malgrat tenir un temps de tractament de 5 minuts, la concentració de coure era molt petita (24.3 mg/L) comparada amb la d'aquest estudi (1000 mg/L) i en aquest s'han obtingut recuperacions més elevades (98.3%).

Cifuentes et al. [38] van realitzar un procés per separar ferro i coure per mitjà d'electrodiàlisi i recuperar l'aigua. A diferència d'aquest TFG, en el que s'utilitza un lixiviat real de cendres de fons, es va realitzar una dissolució per emular les condicions de l'electròlit en l'electrodeposició de coure en les mines d'extracció de Xile amb dissolucions sintètiques de Cu i Fe. La concentració inicial de Fe és similar a la d'aquest treball i els metalls també estaven dissolts en àcid sulfúric. Per a l'extracció del 96.6% del Cu va ser necessari el procés d'electrodiàlisi durant 24h, en canvi, en aquest treball el mètode d'electrodeposició permet eliminar-ne el 98.3% en només 5h.

Janin et al. [48] van explorar diferents formes de recuperar As, Cr i Cu i tractar lixiviats en processos de lixiviació àcida de fusta tractada amb arsenat de coure cromatat (CCA). Tot i partir de fusta i no de cendres de fons, aquest procediment és el que més s'assembla al d'aquest treball ja que el lixiviat es duu a terme en àcid sulfúric i la recuperació de coure per electrodeposició en condicions experimentals molt semblants. El CCA és un conservant (de fongs i tèrmits) de la fusta utilitzat des de 1930. També es van utilitzar el mateix tipus d'elèctrodes en el procés electroquímic: per l'ànode es va usar titani recobert amb òxid de iridi (Ti/IrO<sub>2</sub>) i com a càtode acer inoxidable (SS, 316 L). Els resultats obtinguts per Janin et al. (2009) van ser semblant als obtinguts en aquest treball, eliminant el 99% del Cu en 1.8 L de lixiviat amb un pH molt similar: 1.3. En el seu estudi va requerir-se d'un temps de tractament molt inferior al d'aquest TFG (90 min). Tanmateix, cal tenir en compte que van usar una àrea superficial de 220 cm<sup>2</sup>, amb 4 ànodes i 4 càtodes col·locats alternativament. En aquest TFG es va utilitzar una àrea superficial de 56 cm<sup>2</sup>, amb 2 càtodes i un ànode.

Alorro et al. [49] proposaven el mètode *carrier-in-pulp* (CIP) per recuperar metalls de les cendres volants. En aquest cas el material portador (carrier) es posava en contacte directe amb el lixiviat (pulp) durant 3 hores a pH entre 5 i 6 i en agitació. En un mateix recipient el metall del lixiviat i el portador s'agrupaven i s'extreien per mitjà de separació magnètica. Aquest mètode no permet la recuperació de l'element a diferència de l'electrodeposició, ja que absorbeix, a més del coure, altres metalls que redueixen la puresa de l'extracció.

Ottosen et al. [50] consideraven la possibilitat d'usar un sistema d'electrodiàlisi per eliminar el Cu, Pb i Cl de cendres volants suspeses en l'aigua. Aplicant 8 A/m<sup>2</sup> aconseguien eliminar el 90% del coure.

L'article de Yang et al. [51] es basa en la recuperació de coure i plom procedent de cendres volants combinant processos de lixiviació àcida i tractament d'electrodeposició. El procés de lixiviació es va dur

a terme en àcid nítric amb una relació L/S de 20/1. El percentatge d'eliminació de 79.9% i percentatge de recuperació de 59.8% de coure es va assolir aplicant un corrent de 10 A (o 154 A/m<sup>2</sup> en termes de densitat de corrent). En aquest TFG, s'aconsegueixen millors resultats potser degut a que s'aplica una major densitat de corrent (200 A/m<sup>2</sup> enlloc de 154 A/m<sup>2</sup>) i la concentració de coure en el lixiviat és menor en l'article (43.5 mg/L enlloc de 100 mg/L), fet que dificulta el procés d'electrodeposició.

## 5. Anàlisi de l'impacte ambiental

En aquest apartat s'analitzen els efectes i les alteracions sobre el medi ambient que es poden produir a causa de l'execució del projecte.

El treball presenta un procés de recuperació de metalls de cendres d'incineració de residus sòlids urbans. Per tant, implica un impacte favorable en el medi ambient degut a dos factors:

- D'una banda, permet el reaprofitament dels residus, amb contingut de metalls de gran valor, per utilitzar-los com a recursos en altres activitats.
- De l'altra, l'extracció dels metalls tòxics o contaminants de les cendres de fons permet convertir aquest residu en un material de construcció (en bases de carreteres, cements o formigons) segur pel medi ambient, evitant l'alliberament de components perjudicials pels sòls o les aigües subterrànies.

En quant als residus generats al laboratori, aquests han de ser tractats adequadament degut a que són majoritàriament àcids inorgànics amb metalls pesants. L'abocament d'aquesta corrent àcida és perjudicial pel medi ambient i per tant és necessària una gestió convenient del residu. En últim terme, convé prendre en consideració el consum d'energia necessari en el procés electroquímic i les possibles emissions que es poden produir en la realització a gran escala del projecte.

Un altre aspecte a destacar és el potencial impacte econòmic del projecte. Les cendres de fons són un residu amb el que es pot obtenir un benefici econòmic recuperant el seu contingut de coure.

Diàriament, a la planta de valorització energètica de Sant Adrià del Besòs, es tracten 1000 tones de residus urbans de l'àrea metropolitana de Barcelona. L'any 2018 es van tractar un total de 358.010 tones. Per cada 100 tones de RSU incinerats, 3 tones acaben sent cendres volants i 20 tones són cendres de fons, vol dir que del total de RSU incinerats anualment, es generen aproximadament 72000 tones de cendres de fons [10]. Si el contingut en coure d'aquestes cendres és 1.65 mg/g de cendra, segons la caracterització realitzada per Bernal et al. [52], significa que cada any es podrien obtenir fins a 120000 kg de Cu procedents de les cendres.

En termes econòmics, el preu del coure està subjecte a les variacions dels diferents mercats internacionals i fluctua diàriament. Segons la Borsa de Metalls de Londres (LME), el seu preu aproximat és de 5.20 €/kg [53]. Per tant, el valor econòmic del coure d'aquestes cendres és molt elevat si es pogués extreure completament. A partir del mètode proposat en aquest projecte, s'ha pogut extreure el 99.7% del coure i recuperar-ne el 92.4%. Per tant, es podria recuperar 110900 kg/any de Cu amb un valor econòmic de 576000 €/any aportant no només un benefici ambiental, sinó que també la recuperació d'un element com el Cu amb un gran valor afegit.

## Conclusions

Les cendres de fons procedents de la incineració de residus sòlids urbans són una font de metalls pesants que poden ser recuperables per a altres usos. En aquest estudi, s'ha proposat la combinació de les tècniques d'extracció sòlid-líquid i electrodeposició per a la recuperació del Cu d'aquestes cendres.

En el procés d'extracció S-L s'ha usat  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com a dissolvent, mètode efectiu per extreure els metalls solubles de les cendres, podent-se extreure gran quantitat del Cu de les cendres de fons (al voltant de 100 mg/L).

En quant al procés d'electrodeposició, es van estudiar els efectes de quatre paràmetres experimentals per assolir una major extracció i recuperació del coure: densitat de corrent (100, 200 i 300 A/m<sup>2</sup>), temps d'electrodeposició (de 2h a 7h), concentració inicial de coure (100, 500 i 1000 mg/L) i pH inicial del lixiviat (0.5 i 1.5). En base als resultats obtinguts, es conclou que les millors condicions d'electrodeposició de coure s'assoleixen aplicant una densitat de corrent de 200 A/m<sup>2</sup> durant 5 h a pH 1.5 i addicionant sulfat de coure per augmentar la concentració inicial del Cu fins a 1000 mg/L. En conseqüència, s'ha aconseguit extreure el 98.3% del Cu en el lixiviat i recuperar-ne un 89.2% amb una puresa del 91.8%. En conclusió, en aquests experiments, es demostra la selectivitat del procés utilitzant un ànode de Ti/IrO<sub>2</sub> i càtodes d'acer inoxidable 304, degut a l'alta puresa del coure depositat, tot i haver presència de molts elements diferents en el lixiviat com ara Al, Fe, Ca o Na, entre molts d'altres, que poden actuar com a competidors.

Finalment, respecte a la precipitació de ferro, aquesta s'ha realitzat per mitjà de quatre compostos diferents: NaOH, NH<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> i Ca(OH)<sub>2</sub>. Els resultats amb NH<sub>3</sub> indiquen que és un bon agent per a la precipitació de Fe, podent-se eliminar un 97% i només reduint-se la concentració de Cu del lixiviat en un 14%. L'estudi realitzat suggereix que l'eliminació del ferro de l'electròlit millora els resultats d'extracció i recuperació de coure, ja que s'ha aconseguit extreure el 99.7% i recuperar-ne el 92.4%. La puresa del coure depositat també es va veure millorada després de la precipitació de Fe, aconseguint-ne un 98.6%.

En definitiva, l'electrodeposició és un procés eficaç per recuperar el coure de les cendres de fons. Tanmateix, el consum energètic requerit ha estat elevat. La purificació de l'electròlit, és a dir l'eliminació dels metalls competidors en la reacció de reducció del Cu<sup>2+</sup>, podria ser una solució per a millorar aquest valor des d'un punt de vista econòmic.

## Anàlisi econòmica

A continuació, es detallen els costos d'execució del projecte desglossats en: reactius i material, equips i anàlisi, costos de personal i altres costos.

Alguns costos, com els dels equips, s'han determinat a partir del temps d'ús, calculant el cost d'amortització. La vida útil dels equips s'ha considerat en 10 anys. Pel seu càlcul, s'han utilitzat les següents equacions (Eq. 0.1 i Eq. 0.2).

$$\text{Cost amortització} = FA \cdot \text{Cost equip} \quad (\text{Eq. 0.1})$$

On FA és el Factor d'Amortització,

$$FA = \frac{\text{Temps d'ús}}{\text{Vida útil}} \quad (\text{Eq. 0.2})$$

## Reactius i material

A continuació, es detallen els costos dels reactius utilitzats durant l'experimental del projecte i els materials necessaris, tant els utilitzats per la preparació dels assajos com els de seguretat, com els guants de nitril, usats diàriament.

**Taula 0.1.** Costos de reactius [54–56]

Reactiu	Cost unitari (€/u.)	Quantitat	Cost (€)
Àcid sulfúric	42,25 €/L	1239,02 mL	52,35
Àcid nítric	36,80 €/L	233,8 mL	8,60
Amoníac	20,70 €/L	246,5 mL	5,10
Peròxid d'hidrogen	33,70 €/L	26 mL	0,88
Carbonat de calci	96,00 €/kg	30,05 g	2,88
Hidròxid de sodi	26,50 €/kg	91,28 g	2,42
Hidròxid de calci	27,08 €/kg	11,3 g	0,31
Sulfat de coure anhidre	64,20 €/kg	18 g	1,16
Aigua milli-Q	1,10 €/L	27,7 L	0,03
Aigua desionitzada	1,00 €/L	50 L	0,05
<b>Total</b>			<b>73,78 €</b>



Taula 0.2. Costos de material [57]

Material	Característiques	Cost unitari (€/u.)	Unitats	Cost (€)
Matràs aforat	5000 mL	277,07	1	277,07
	500 mL	27,78	1	27,78
	250 mL	22,95	1	22,95
	100 mL	17,99	1	17,99
Puntes de pipeta	1 mL	0,03	320	9,60
	10 mL	0,27	20	5,40
Vas de precipitats	5000 mL	39,29	1	39,29
	500 mL	10,17	1	10,17
	50 mL	4,72	1	4,72
Pipeta graduada	50 mL	15,75	1	15,75
	10 mL	10,02	1	10,02
Pipeta pasteur de plàstic	10 mL	0,09	20	1,80
Guants de nitril	-	0,15	100	15,00
Tubs d'assaig	10 mL	0,24	300	72,00
			<b>Total</b>	<b>237,47 €</b>

## Equips i anàlisi

El cost dels equips s'han considerat béns amortitzables, de manera que s'ha calculat la quota d'amortització a pagar durant els mesos d'ús dels aparells.

Taula 0.3. Costos d'equips [58,59]

Equips	Cost de l'equip (€)	Ús (anys)	Unitats	Cost (€)
<b>Equip d'anàlisi</b>				
Absorció atòmica (AA)	6000,00	0,5	1	300,00
<b>Equip experimental</b>				
Font d'alimentació	2493,00	0,5	1	124,65
Ànode DSA Ti/IrO <sub>2</sub>	20,00	0,5	1	1,00
Càtode Acer 304	5,00	0,5	2	0,25
			<b>Total</b>	<b>425,90 €</b>

En la següent taula es poden observar els costos de les mostres analitzades per ICP-MS i ICP-OES, segons els preus interns de la UPC.

**Taula 0.4.** Cost anàlisi de mostres.

Anàlisi	Cost per mostra (€/m.)	Quantitat (m.)	Cost (€)
ICP-OES i ICP-MS	7,00	194	1358,00
<b>Total</b>			<b>1358,00 €</b>

## Personal

En aquesta secció es resumeix el cost del projecte en termes de personal tècnic, dividit en les diferents tasques realitzades, i de supervisió del mateix.

**Taula 0.5.** Cost personal [60]

Personal	Salari (€/h)	Dedicació (h)	Cost (€)
Tècnic	11	600	6600
Recerca bibliogràfica		50	
Part experimental		300	
Tractament de dades		100	
Redacció de la memòria		150	
Supervisor	17,5	76	1330,00
<b>Total</b>			<b>7.930,00 €</b>

## Altres costos

En aquest apartat es detallen els costos de subministrament d'aigua i energia elèctrica. Cal destacar que els costos d'energia elèctrica engloben el consum de la font d'alimentació del muntatge experimental. Tenint en compte que la potència de la font és de 760 W [61].

**Taula 0.6.** Cost energètic i d'aigua.

Subministres	Cost unitari	Consum	Cost (€)
Energia	0,11 €/kWh	64,60 kWh	7,11 €
Aigua	1,22 €/m³	20 m³	24,40 €
<b>Total</b>			<b>31,51 €</b>

## Cost total

Finalment, en la següent taula es pot observar el cost final del projecte que ha estat d'aproximadament 10.000 €.

**Taula 0.7.** Costos totals.

Concepte	Cost (€)
Reactius	73,78
Material	237,47
Equips	425,90
Anàlisi	1358,00
Personal	7930,00
Subministres d'aigua i energia	31,51
<b>Total</b>	<b>10056,66 €</b>

## Bibliografia

- [1] EM Foundation, Towards the Circular Economy: Economic and business rationale for accelerated transition, J. Ind. Ecol. (2013). doi:10.1162/108819806775545321.
- [2] P. Tang, Municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash-from waste to value: characterization, treatments and application, 2017.
- [3] Eurostat, Eurostat - Municipal waste statistics, (2019) 1–7. [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Municipal\\_waste\\_statistics#Municipal\\_waste\\_treatment](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Municipal_waste_statistics#Municipal_waste_treatment).
- [4] Eurostat - Statistical Office of the European Communities, Energy, transport and environment indicators 2011 edition, 2015. doi:DOI 10.2785/17571.
- [5] H. Shen, E. Forssberg, An overview of recovery of metals from slags, Waste Manag. 23 (2003) 933–949. doi:10.1016/S0956-053X(02)00164-2.
- [6] P. Rožek, M. Król, W. Mozgawa, Solidification/stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash via autoclave treatment: Structural and mechanical properties, Constr. Build. Mater. 202 (2019) 603–613. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.01.056.
- [7] Confederation of European Waste-to-Energy Plants, Waste-to-Energy in Europe in 2015, (2016) 2015. [http://www.cewep.eu/wp-content/uploads/2018/04/CEWEP\\_Ella-Stengler.pdf](http://www.cewep.eu/wp-content/uploads/2018/04/CEWEP_Ella-Stengler.pdf).
- [8] H. Wilts, L. Galinski, G. Marin, S. Paleari, Assessment of waste incineration capacity and waste shipments in Europe, (2016) 1–66.
- [9] L. Bertolini, M. Carsana, D. Cassago, A.Q. Curzio, M. Collepardi, MSWI ashes as mineral additions in concrete, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 1899–1906. doi:10.1016/j.cemconres.2004.02.001.
- [10] TERSA - Valorización energética | Tersa, (n.d.). [http://www.teresa.cat/es/valorización-energética\\_1566](http://www.teresa.cat/es/valorización-energética_1566) (accessed June 3, 2019).
- [11] E. Allegrini, C. Vadenbo, A. Boldrin, T.F. Astrup, Life cycle assessment of resource recovery from municipal solid waste incineration bottom ash, J. Environ. Manage. 151 (2015) 132–143. doi:10.1016/j.jenvman.2014.11.032.
- [12] B. Das, S. Prakash, P.S.R. Reddy, V.N. Misra, An overview of utilization of slag and sludge from steel industries, Resour. Conserv. Recycl. 50 (2007) 40–57. doi:10.1016/j.resconrec.2006.05.008.
- [13] C.J. Lynn, G.S. Ghataora, R.K. Dhir OBE, Municipal incinerated bottom ash (MIBA) characteristics and potential for use in road pavements, Int. J. Pavement Res. Technol. 10 (2017) 185–201. doi:10.1016/j.ijprt.2016.12.003.
- [14] G. Petkovic, C.J. Engelsens, A.O. Håøya, G. Breedveld, Environmental impact from the use of recycled materials in road construction: Method for decision-making in Norway, Resour.

- Conserv. Recycl. 42 (2004) 249–264. doi:10.1016/j.resconrec.2004.04.004.
- [15] C.C. Wiles, Municipal solid waste combustion ash: State-of-the-knowledge, *J. Hazard. Mater.* 47 (1996) 325–344. doi:10.1016/0304-3894(95)00120-4.
- [16] P. Stehlík, Contribution to advances in waste-to-energy technologies, *J. Clean. Prod.* 17 (2009) 919–931. doi:10.1016/j.jclepro.2009.02.011.
- [17] M. Di Gianfilippo, J. Hyks, I. Verginelli, G. Costa, O. Hjelm, F. Lombardi, Leaching behaviour of incineration bottom ash in a reuse scenario: 12 years-field data vs. lab test results, *Waste Manag.* 73 (2018) 367–380. doi:10.1016/j.wasman.2017.08.013.
- [18] L.S. Morf, R. Gloor, O. Haag, M. Haupt, S. Skutan, F. Di Lorenzo, D. Böni, Precious metals and rare earth elements in municipal solid waste - Sources and fate in a Swiss incineration plant, *Waste Manag.* 33 (2013) 634–644. doi:10.1016/j.wasman.2012.09.010.
- [19] E. Dinelli, S.N.H. Bokhari, R. Braga, V. Funari, T. Meisel, Solid residues from Italian municipal solid waste incinerators: A source for “critical” raw materials, *Waste Manag.* 45 (2014) 206–216. doi:10.1016/j.wasman.2014.11.005.
- [20] EU Commission, Study on the review of the list of critical raw materials, *Eur. Commission.* (2017) 93. doi:10.2873/876644.
- [21] V. Caprai, F. Gauvin, K. Schollbach, H.J.H. Brouwers, MSWI bottom ash as binder replacement in wood cement composites, *Constr. Build. Mater.* 196 (2019) 672–680. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.11.153.
- [22] P. Chen, B. Feng, Y. Lin, C. Lin, Solidification and Stabilization of Sewage Sludge and MSWI Bottom Ash for Beneficial Use as Construction Materials, *J. Mater. Civ. Eng.* 31 (2018) 04018351. doi:10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002572.
- [23] L. Rozumová, O. Motyka, K. Čabanová, J. Seidlerová, Stabilization of waste bottom ash generated from hazardous waste incinerators, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 1–9. doi:10.1016/j.jece.2014.11.006.
- [24] S. Holguín Quiñones, D. Estrada Guerrero, M. Chávez Martínez, Métodos de separación de los elementos metálicos, *Univ. Autónoma Metrop.* (2000) 119.
- [25] O. Gibert, Introduction to Circular Economy, (2018). doi:10.4324/9781315270326-38.
- [26] R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney, Chemical engineers’ handbook seventh late editor, 1997. doi:10.1021/ed027p533.1.
- [27] M.J. Mark E. Schlesinger King, K.C. Sole, W.G. Davenport, Extractive Metallurgy of Copper, Elsevier, 2011.
- [28] Y. Zhang, B. Jin, Y. Huang, Q. Song, C. Wang, Two-stage leaching of zinc and copper from arsenic-rich copper smelting hazardous dusts after alkali leaching of arsenic, *Sep. Purif. Technol.* 220 (2019) 250–258. doi:10.1016/j.seppur.2019.03.067.

- [29] F. Modelling, P. Dinkova, Chalmers Publication Library : Publication data, (2006).
- [30] H. Zhang, P.J. He, L.M. Shao, X.J. Li, Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 10 (2008) 7–13. doi:10.1007/s10163-007-0191-z.
- [31] K. Karlfeldt Fedje, C. Ekberg, G. Skarnemark, B.M. Steenari, Removal of hazardous metals from MSW fly ash-An evaluation of ash leaching methods, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 310–317. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.094.
- [32] Metallurgist & Mineral Processing Engineer, (n.d.). <https://www.911metallurgist.com/> (accessed June 3, 2019).
- [33] J. Tang, M. Petranikova, C. Ekberg, B.M. Steenari, Mixer-settler system for the recovery of copper and zinc from MSWI fly ash leachates: An evaluation of a hydrometallurgical process, *J. Clean. Prod.* 148 (2017) 595–605. doi:10.1016/j.jclepro.2017.02.015.
- [34] D.I. Caviedes Rubio, R.A. Muñoz Calderón, A. Perdomo Gualtero, D. Rodríguez Acosta, I.J. Sandoval Rojas, Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión, *Ing. y Región.* 13 (2017) 73. doi:10.25054/22161325.710.
- [35] L. Guo, Y. Du, Q. Yi, D. Li, L. Cao, D. Du, Efficient removal of arsenic from “dirty acid” wastewater by using a novel immersed multi-start distributor for sulphide feeding, *Sep. Purif. Technol.* 142 (2015) 209–214. doi:10.1016/j.seppur.2014.12.029.
- [36] K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, Reusable superparamagnetic nanocomposite particles for magnetic separation of iron hydroxide precipitates to remove and recover heavy metal ions from aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.* 109 (2013) 144–147. doi:10.1016/j.seppur.2013.03.002.
- [37] A. Mahmoud, A.F.A. Hoadley, An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater, *Water Res.* 46 (2012) 3364–3376. doi:10.1016/j.watres.2012.03.039.
- [38] L. Cifuentes, I. García, P. Arriagada, J.M. Casas, The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fe solutions, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 105–108. doi:10.1016/j.seppur.2009.04.017.
- [39] J. López, M. Reig, O. Gibert, J.L. Cortina, Recovery of sulphuric acid and added value metals (Zn, Cu and rare earths) from acidic mine waters using nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 212 (2019) 180–190. doi:10.1016/j.seppur.2018.11.022.
- [40] J. Landaburu-Aguirre, E. Pongrácz, R.L. Keiski, Separation of cadmium and copper from phosphorous rich synthetic waters by micellar-enhanced ultrafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 81 (2011) 41–48. doi:10.1016/j.seppur.2011.06.040.
- [41] M. Schwarze, M. Groß, M. Moritz, G. Buchner, L. Kapitzki, L. Chiappisi, M. Gradzielski, Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) of metal cations with oleylthoxycarboxylate, *J. Memb. Sci.* 478 (2015) 140–147. doi:10.1016/j.memsci.2015.01.010.

- [42] L. Figueroa, C. Wolkersdorfer, Electrochemical Recovery of Metals in Mining Influenced Water : State of the Art, (2014) 627–631.
- [43] Copper, (n.d.). <http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/copper.html> (accessed May 10, 2019).
- [44] C. Peng, Y. Liu, J. Bi, H. Xu, A.S. Ahmed, Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 814–820. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.034.
- [45] B. Panda, S.C. Das, Electrowinning of copper from sulfate electrolyte in presence of sulfurous acid, *Hydrometallurgy.* 59 (2001) 55–67. doi:10.1016/S0304-386X(00)00140-7.
- [46] Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry — Barcelona Research Center in Multiscale Science and Engineering — UPC. Universitat Politècnica de Catalunya, (n.d.). <https://multiscale.upc.edu/en/infrastructure/icp-oes> (accessed May 20, 2019).
- [47] D. Bojinova, R. Teodosieva, Leaching of valuable elements from thermal power plant bottom ash using a thermo-hydrometallurgical process, *Waste Manag. Res.* 34 (2016) 511–517. doi:10.1177/0734242X16633775.
- [48] A. Janin, F. Zaviska, P. Drogui, J.F. Blais, G. Mercier, Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes using electrochemical technology and chemical precipitation, *Hydrometallurgy.* 96 (2009) 318–326. doi:10.1016/j.hydromet.2008.12.002.
- [49] R.D. Alorro, S. Mitani, N. Hiroyoshi, M. Ito, M. Tsunekawa, Recovery of heavy metals from MSW molten fly ash by carrier-in-pulp method: Fe powder as carrier, *Miner. Eng.* 21 (2008) 1094–1101. doi:10.1016/j.mineng.2008.02.005.
- [50] L.M. Ottosen, A.T. Lima, A.J. Pedersen, A.B. Ribeiro, Electrodialytic extraction of Cu, Pb and Cl from municipal solid waste incineration fly ash suspended in water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 553–559. doi:10.1002/jctb.1424.
- [51] R. Yang, W. Liao, C. Lin, Effect of Hydrothermal Carbonization Reaction Parameters on, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 33 (2014) 676–680. doi:10.1002/ep.
- [52] J. Bernal Sánchez, Máster en Ingeniería Química SÓLIDOS URBANOS DE INCINERACIÓN Memoria y Anexos, (2019).
- [53] London Metal Exchange: LME Copper, (n.d.). <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Copper#tabIndex=0> (accessed June 3, 2019).
- [54] J.T.Baker, (n.d.). <https://www.fishersci.es/es/es/brands/IPF8MGDA/jt-baker.html> (accessed June 3, 2019).
- [55] Material de laboratorio - Labbox España, (n.d.). <https://esp.labbox.com/> (accessed June 3, 2019).
- [56] Página principal - ITW Reagents, (n.d.). <https://www.itwreagents.com/iberia/es/home> (accessed June 3, 2019).

- [57] Vidrafoc - Página principal, (n.d.). <https://www.vidrafoc.com/> (accessed June 3, 2019).
- [58] Varian SpectrAA For Sale | Labx, (n.d.). <https://www.labx.com/product/varian-spectraa> (accessed June 3, 2019).
- [59] Home | Keysight, (n.d.). <https://www.keysight.com/us/en/home.html> (accessed June 3, 2019).
- [60] M. y S.S. Ministerio de Trabajo, Convenio Colectivo General de la Industria Química, (2014) 130.
- [61] N5746A DC System Power Supply, 40V, 19A, 760W | Keysight (formerly Agilent's Electronic Measurement), (n.d.). <https://www.keysight.com/en/pd-839911-pn-N5746A/dc-system-power-supply-40v-19a-760w?nid=-35688.384861&cc=US&lc=eng> (accessed May 22, 2019).